

(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
11. August 2016 (11.08.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2016/124300 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 15/08 (2006.01) C25B 3/04 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/081145

(22) Internationales Anmeldedatum:
23. Dezember 2015 (23.12.2015)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2015 202 117.3
6. Februar 2015 (06.02.2015) DE

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

(72) Erfinder: KRAUSE, Ralf; Liegnitzer Straße 6, 91074
Herzogenaurach (DE). RELLER, Christian; Driftenweg
2, 32425 Minden (DE). SCHMID, Günter; Lange Straße
13, 91334 Hemhofen (DE). VOLKOVA, Elena; Paul-
Gossen-Str. 111, 91052 Erlangen (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, 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, KN, KP,
KR, 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,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

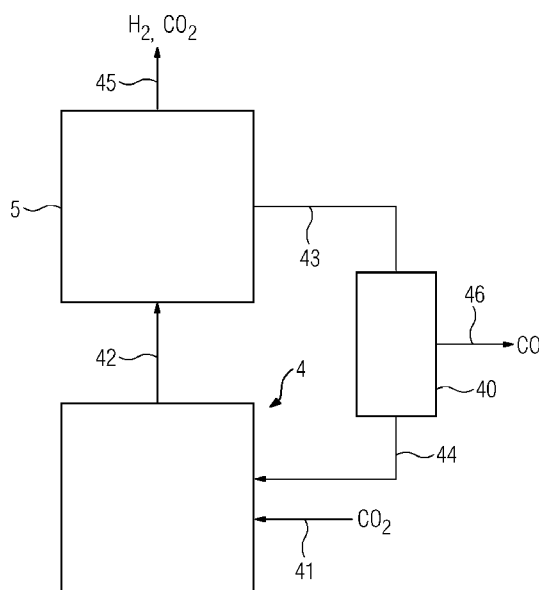
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: METHOD AND ELECTROLYSIS SYSTEM FOR UTILIZING CARBON DIOXIDE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND ELEKTROLYSESYSTEM ZUR KOHLENSTOFFDIOXID-VERWERTUNG

FIG 5



(57) Abstract: The invention relates to a use of
functionalized carrier materials to homogeneously and
heterogeneously catalytically cleave formates in an
electrolysis system for utilizing carbon dioxide. Said
electrolysis system comprises an electrolysis cell, which has
an anode in an anode space and a cathode in a cathode space,
and a filter unit, wherein the cathode space is designed to
accommodate an electrolysis reactant, which has carbon
dioxide, and to guide said electrolysis reactant past the
cathode. Carbon dioxide is reduced at the cathode, and at
least one hydrocarbon compound or carbon monoxide arises
as an electrolysis product. Formates arise as undesired
secondary products. The filter unit comprises at least one
catalytic filter system, by means of which a formate can be
converted into hydrogen and carbon dioxide or into water and
carbon monoxide.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird eine Verwendung
von funktionalisierten Trägermaterialien zur homogenen und
heterogenen katalytischen Spaltung von Formiaten in einem
Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung. Dieses
umfasst eine Elektrolysezelle mit einer Anode in einem
Anodenraum und einer Kathode in einem Kathodenraum, und
eine Filtereinheit, wobei der Kathodenraum ausgestaltet ist
ein Elektrolyseprodukt, welches Kohlenstoffdioxid aufweist,
aufzunehmen und an der Kathode vorbei zu führen.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



Kohlenstoffdioxid wird an der Kathode reduziert und wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung oder Kohlenstoffmonoxid entsteht als Elektrolyseprodukt. Formiate entstehen als unerwünschte Nebenprodukte. Die Filtereinheit umfasst wenigstens ein katalytisches Filtersystem, mittels dem ein Formiat zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid oder zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt werden kann.

Beschreibung

Verfahren und Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung und Kohlenstoffmonoxid-Herstellung. In einem Elektrolyseschritt wird Kohlenstoffdioxid in eine Elektrolysezelle eingeleitet und an
10 einer Kathode reduziert.

Stand der Technik

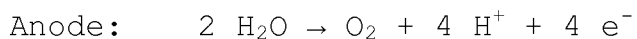
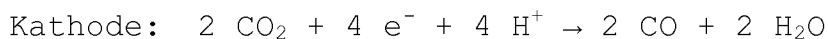
Aktuell wird ca. 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die
15 Verbrennung von fossilen Brennstoffen gedeckt, deren Verbrennungsprozesse eine weltweite Emission von etwa 34000 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre pro Jahr verursacht. Durch diese Freisetzung in die Atmosphäre wird der Großteil an Kohlenstoffdioxid entsorgt, was z.B. bei einem
20 Braunkohlekraftwerk bis zu 50000 Tonnen pro Tag betragen kann. Kohlenstoffdioxid gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Da Kohlenstoffdioxid thermodynamisch sehr niedrig liegt, kann es nur schwierig zu wiederverwertbaren
25 Produkten reduziert werden, was die tatsächliche Wiederverwertung von Kohlenstoffdioxid bisher in der Theorie beziehungsweise in der akademischen Welt belassen hat.

Ein natürlicher Kohlenstoffdioxid-Abbau erfolgt beispielsweise durch Photosynthese. Dabei werden in einem zeitlich und auf
30 molekularer Ebene räumlich in viele Teilschritte aufgegliederten Prozess Kohlenstoffdioxid zu Kohlehydraten umgesetzt. Dieser Prozess ist so nicht einfach großtechnisch adaptierbar. Eine Kopie des natürlichen Fotosyntheseprozesses mit
35 großtechnischer Fotokatalyse ist nicht ausreichend effizient.

Eine Alternative stellt die elektrochemische Reduktion des Kohlenstoffdioxids dar. Systematische Untersuchungen der

elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid sind noch ein relativ junges Entwicklungsfeld. Erst seit wenigen Jahren gibt es Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine akzeptable Kohlenstoffdioxidmenge reduzieren kann. Forschungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass zur Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid bevorzugt Metalle als Katalysatoren einzusetzen sind. Aus der Veröffentlichung Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes von Y. Hori, veröffentlicht in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89-189, sind Faraday Effizienzen an unterschiedlichen Metallkathoden zu entnehmen, siehe Tabelle 1. Wird Kohlenstoffdioxid beispielsweise an Silber-, Gold-, Zink-, Palladium- und Galliumkathoden nahezu ausschließlich zu Kohlenstoffmonoxid reduziert, entstehen an einer Kupferkathode, eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte.

So würden beispielsweise an einer Silberkathode überwiegend Kohlenstoffmonoxid und wenig Wasserstoff entstehen. Die Reaktionen an Anode und Kathode können mit folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



Von besonderem wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die elektrochemische Erzeugung von Kohlenstoffmonoxid, Methan oder Ethen. Dabei handelt es sich um energetisch höherwertige Produkte als Kohlenstoffdioxid.

Elektrode	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

Tabelle 1:

- 5 In der Tabelle sind Faraday Effizienzen [%] von Produkten angegeben, die bei der Kohlenstoffdioxid-Reduktion an verschiedenen Metallelektroden entstehen. Die angegebenen Werte gelten für eine 0,1 M Kaliumhydrogencarbonatlösung als Elektrolyten, und Stromdichten unterhalb von 10mA/cm².

10

Nun tritt bei allen elektrochemischen Reduktionsverfahren für die Konversion von Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid je nach den Prozessbedingungen ein, häufig unerwünschter, Nebeneffekt auf: Es entstehen Formiate, die Salze der Ameisensäure, welche die Zusetzung freier Oberflächen mit Kohlenstoffablagerungen begünstigen. Die Elektroden- bzw. Katalysatorfläche in einer Elektrolysezelle würde dadurch deaktiviert, denn die Bildung von Graphitablagerungen führt zu einer Verkleinerung der katalytisch aktiven Fläche. Im Falle

15 der Kohlenstoffdioxidreduktion würde zum einen der Umsatz vermindert sowie auch die Selektivität des Katalysators ge-

20

genüber Kohlenwasserstoffen negativ beeinflusst. Dies bedeutet gleichermaßen Einbußen in der Langzeitstabilität der Elektroden und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

5 Die Problematik einer Katalysatorverkokung, also der Zersetzung des Katalysators mit Graphit, ist bisher bereits aus anderen Themengebieten bekannt, die die Umsetzung von Kohlenstoffmonoxid oder Kohlenstoffdioxid betreffen. Beispielsweise erfolgt auch beim katalytischen Crackverfahren eine Katalysatorverkokung. Die Regenerierung der Elektroden erfolgt dabei
10 nicht in situ, sondern diese müssen dazu ausgebaut werden. Dann werden die Kohlenstoffablagerungen mit Hilfe von Sauerstoff bei Temperaturen von ca. 700°C abgebrannt. Als Beispiel sei das industriell eingesetzte FCC-Verfahren (fluid catalytic cracking) genannt, welches auf dem Reaktor-Generatorprinzip beruht.
15

Eine alternative Herangehensweise um dem Problem der Katalysatorverkokung zu begegnen, ist aus dem Themengebiet der Fischer-Tropsch-Katalyse bzw. bei Methanisierungsreaktionen bekannt. Dabei wird der Katalysatordeaktivierung durch Koksablagerungen während dem Prozess entgegengewirkt. Der Start der Bildung von Kohlenstoffablagerungen auf einheitlichen Metallflächen findet nämlich vorzugsweise statt, wenn das Verhältnis der Partialdrücke von Kohlenstoffmonoxid zu Wasserstoff
25 größer als 2 ist, bei einer Temperatur unter 673 K oder größer als 1 ist bei einer Temperatur größer als 673 K. Dies kann bspw. der Veröffentlichung von M.T. Tavares, I. Alstrup, C.A.A. Bernardo, erschienen in: Materials and Corrosion 1999, 50, 681-685 entnommen werden. Dementsprechend kann durch einen Wasserstoffüberschuss die Katalysatorverkokung beim Sabatier-Prozess unterdrückt werden. Auch diese Methode liegt in einem zu hohen Temperaturbereich als dass sie in situ erfolgen könnte. Deshalb sind diese Varianten in einem kontinuierlichen Elektrolyseverfahren nicht anwendbar.
35

Eine weitere alternative Variante deaktivierte Elektrodenoberflächen zu regenerieren ist die Reaktivierung durch Umpo-

lung des Potentials. Die Elektrode, die als Kathode fungiert, wird so umgepolt, dass das an ihr anliegende Potential im oxidativen Bereich liegt. Dabei wird natürlich auch die Elektrode selbst oxidiert und dementsprechend können Metall-
5 ionen in Lösung gehen. Dieses Regenerierungsverfahren ist beispielsweise in der Veröffentlichung von Y.Yano, S. Yamasaki, J. Appl. Electrochem. 2008, 38, 1721-1726, beschrieben. Die Nachteile dieser Methode liegen zum einen in dem hohen Energieverlust durch die häufig notwendige Umpolung, zum anderen in den unerwünschten Ausfallzeiten des Sys-
10 tems.

Katalytische Konversionsmethoden zur Spaltung von Formiaten sind bisher außerdem beispielsweise aus der chemischen Wasserstoffspeicherung bekannt (Boddien, Albert; Mellmann Dörthe; Gärtner, Felix; Jackstell, Ralf; Junge, Henrik; Dyson, Paul J.; Laurency, Gábor; Ludwig, Ralf; Beller, Matthias, Science, Volume 333, Issue 6050, pp. 1733-1736 (2011)). Des Weiteren wurde die thermische Zersetzung von Übergangsmetall-
15 Formiaten untersucht (Rienäcker, W. Toursel, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1961, 307, 235-254). Außerdem ist die katalytische Wirkung speziell von Ruthenium-Komplexen auf die Umsetzung von Formiaten bekannt (C. Fellay, Paul J.D., G. Laurency, Angewandte Chemie, 2008, 120, 4030-
20 4032; Weijia Gan, Paul J. Dyson, Gábor Laurency, Reaction Kinetics and Catalysis Letters 2009, 98, 205-213.). Heterogen katalysierte Umsetzungen von Formiaten bedienen sich bisher stets eines Edelmetalls oder einer Oberflächenmodifikation mit einem Edelmetall (Nan Yi, H. Saltsburg, M.F. Stephanopoulos, 2013, 6, 816-819; Xiaojun Gu, Zhang-Hui Lu, Hai-Long Jiang, Tomoki Akita, Qiang Xu, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133 (31), 11822-11825; Seung-Young Chung, Sung-Hyun Uhm, Jae-Kwang Lee, Sung-Jin Kang, Yong-Sug Tak, and Jae-Young Lee, J. Ind. Eng. Chem., Vol. 13, No. 3, (2007) 339-344).

35 Folglich stellt es sich als technisch erforderlich dar, eine verbesserte Lösung für die Kohlenstoffdioxid-Verwertung vorzuschlagen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten

Nachteile vermeidet. Insbesondere soll die vorzuschlagende Lösung nicht nur einen effektiven Kohlenstoffdioxidabbau ermöglichen sondern auch eine wirtschaftliche, langlebige Kohlenstoffdioxid-Verwertung gewährleisten. Es ist Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren und ein System zur elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Verwertung unter Vermeidung einer Verkokung anzugeben.

Diese der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden durch ein Verfahren gemäß dem Patentanspruch 1 durch ein Elektrolysesystem gemäß dem Patentanspruch 5 sowie durch einen Formiat-Elektrolyseur gemäß Patentanspruch 13 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Beschreibung der Erfindung

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung mittels eines Elektrolysesystems wird ein Elektrolyt mit Kohlenstoffdioxid durch einen Kathodenraum an einer Kathode vorbeigeführt, wird Kohlenstoffdioxid an der Kathode reduziert und wenigstens eine Kohlenstoffwasserverbindung oder Kohlenstoffmonoxid als ein Elektrolyseprodukt sowie wenigstens ein Formiat als ein Elektrolysenebenprodukt erzeugt. Außerdem werden Elektrolysenebenprodukte mittels eines katalytischen Filtersystems aus dem Elektrolyt-Elektrolyse-Produktgemisch abgetrennt. Der erfindungsgemäße Einsatz des katalytischen Filtersystems für die unerwünschten Formiate im Elektrolysesystem, bzw. Elektrolytkreislauf, hat den Vorteil, dass eine Elektroden- oder eine Katalysatorverkokung durch Kohlenstoffablagerungen verhindert werden kann und dadurch insbesondere eine Deaktivierung einer Katalysatoroberfläche vermieden wird.

Unter Elektrolyseprodukten und Elektrolysenebenprodukten sind Substanzen zu verstehen, die mittels Elektrolyse erzeugt werden. Dabei sind Elektrolyseprodukte erwünschte Zielsubstanzen, Elektrolysenebenprodukte sind Substanzen, deren gleich-

zeitige Mit-Erzeugung im Wesentlichen unvermeidbar ist. Elektrolysen Nebenprodukte können tendenziell eher unerwünschte beziehungsweise häufig unnötige Substanzen sein. Unter Elektrolyseprodukten sind Substanzen zu verstehen, die der Elektrolyse unterworfen werden.

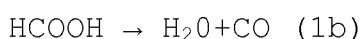
Formiate sind die Salze der Ameisensäure und liegen je nach pH-Wert unterschiedlich dissoziiert vor. In saurem Milieu, unterhalb des pKs-Wertes von Ameisensäure liegt vornehmlich Formiat als Ameisensäure vor. In basischem Milieu liegt Formiat in Anionen und die entsprechende Anzahl an Kationen dissoziiert vor. Die erfindungsgemäß umsetzbaren Formiate sind typischerweise folgendermaßen darstellbar:



wobei R^+ für ein Kation aus folgender Gruppe steht:

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Sr^+ , Ba^+ , Mn^+ , Cu^+ . Eine weitere bevorzugte Gruppe sind komplexe Kationen, wie sie beispielsweise in ionischen Flüssigkeiten vorkommen: ganz oder teilweise alkyliertes Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Piperidinium, Morpholinium, Pyridinium oder Imidazolinium oder deren Derivate.

Typischerweise basiert das katalytische Filtersystem auf einem funktionalisierten Komplex oder Trägermaterial. Die eingesetzten funktionalisierten Komplexe oder Trägermaterialien haben die Eigenschaft, Formiate zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid oder zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid umzusetzen bzw. deren Umsetzung zu begünstigen. Dies geschieht nach einer der folgenden Reaktionsgleichungen:

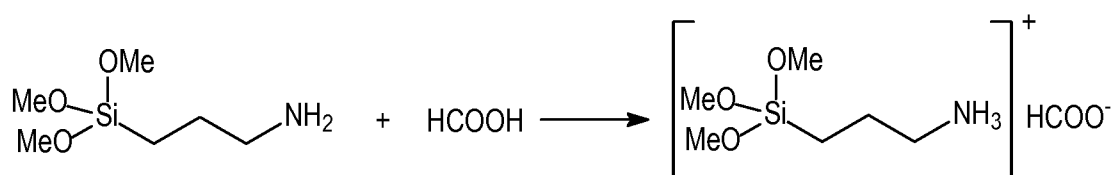


Die funktionalisierten Komplexe sind dabei beispielsweise Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit einem Metall aus

der achten Gruppe des Periodensystems oder Rhodium. Alternativ handelt es sich bei den funktionalisierten Komplexen um
 Übergangsmetallfunktionalisierte Zeolithe, insbesondere γ -
 Zeolithe, von denen besonders bevorzugt Na-Y-Zeolithe einge-
 5 setzt werden. In einer weiteren alternativen Ausführungsform
 der Erfindung werden als funktionalisierte Trägermaterialien
 Aktivkohle oder Tonerde eingesetzt. Tonerde ist das kubische
 γ - Al_2O_3 , ein Ausgangsstoff zur Keramik- und Aluminium-
 Herstellung. Die Aktivkohle- oder Tonerde-Trägermaterialien
 10 werden bevorzugt Übergangsmetallfunktionalisiert. Bevorzugt
 unter den funktionalisierten Komplexen werden 3-Aminopropyl-
 trimethoxysilane-funktionalisierte Zeolithe eingesetzt.

In einer weiteren Ausführungsform des Verfahrens wird der
 15 Elektrolyt in einen geschlossenen Kreislauf geführt und eine
 Regenerierung des Filtersystems erfolgt thermisch.

Dazu werden bevorzugt besagte 3-Aminopropyltrimethoxysilane-
 funktionalisierte Na-Y-Zeolithe in einem im Elektrolytkreis-
 20 lauf eingebundenen Durchflussfilter eingesetzt. Dort agieren
 sie so zu sagen als Formiatfänger. Der Abfangmechanismus un-
 terliegt der gezeigten Reaktion, bei der Amonium-Formiat ge-
 bildet wird:



Dabei steht Me für alle möglichen Übergangsmetalle.

Die Filterregenerierung erfolgt in diesem Beispiel typischer-
 30 weise zyklisch oder chargenweise durch thermische Behandlung.

Weiterhin wird die Verwendung von funktionalisierten Kom-
 plexen oder Trägermaterialien zur homogenen und heterogenen ka-
 talytischen Spaltung von Formiaten in Elektrolysesystemen zur
 35 Kohlenstoffdioxid-Verwertung angegeben. Funktionalisierte

Trägermaterialien zur homogenen und heterogenen katalytischen Spaltung gemäß der Erfindung können beispielsweise sein:

- Aktivkohle,
- Tonerde.

Funktionalisierte Komplexe zur homogenen oder heterogenen katalytischen Spaltung von Formiaten in Elektrolysesystemen zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung gemäß der Erfindung können beispielsweise sein:

- Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit einem Metall aus der 8. Gruppe des Periodensystems oder Rhodium, bevorzugt Eisen oder Ruthenium,
- Übergangsmetallfunktionalisierte Zeolithe, insbesondere Y-Zeolithe, darunter besonders geeignet Na-Y-Zeolithe,
- 3-Aminopropyltrimethoxysilan-funktionalisierte Zeolithe, insbesondere Y-Zeolithe.

Das erfindungsgemäße Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung umfasst eine Elektrolysezelle mit einer Anode in einem Anodenraum und mit einer Kathode in einem Kathodenraum sowie eine Filtereinheit, wobei der Kathodenraum ausgestaltet ist, ein Elektrolyseedukt, welches Kohlenstoffdioxid aufweist, aufzunehmen und an der Kathode K vorbeizuführen, wobei die Filtereinheit wenigstens ein katalytisches Filtersystem aufweist, mittels dem ein Formiat zu Wasserstoff und Kohlenstoffdioxid oder zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid umgesetzt werden kann. Derartig umsetzbare Formiate sind beispielsweise des Typs R^+HCOO^- , wobei R^+ für ein Kation aus folgender Gruppe steht: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Sr^+ , Ba^+ , Mn^+ , Cu^+ . Eine weitere bevorzugte Gruppe sind komplexe Kationen, wie sie beispielsweise in ionischen Flüssigkeiten vorkommen: ganz oder teilweise alkyliertes Ammonium, Phosphonium, Sulfonium, Piperidinium, Morpholinium, Pyridinium oder Imidazolinium oder deren Derivate.

Ein Vorteil dieses Elektrolysesystems mit Formiat-Filtereinheit besteht darin, dass es aufgrund der so vermiedenen Elektroden bzw. Katalysatorverkokung eine erhöhte Lebensdauer aufweist.

5

In einer typischen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Elektrolysesystems weist das katalytische Filtersystem Übergangsmetallkomplexe auf, insbesondere mit einem Metall aus der 8. Gruppe des Periodensystems oder Rhodium. Alternativ dazu kann das katalytische Filtersystem auch übergangsmetallfunktionalisierte Zeolithe aufweisen, insbesondere Y-Zeolithe, besondere bevorzugt Na-Y-Zeolithe. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Elektrolysesystems weist das katalytische Filtersystem übergangsmetallfunktionalisierte Aktivkohle oder Tonerde als Trägermaterialien auf. Tonerde ist das kubische γ - Al_2O_3 , ein Ausgangsstoff zur Keramik- und Aluminiumherstellung. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des Elektrolysesystems weist das katalytische Filtersystem 3-Aminopropyltrimethoxysilan-funktionalisierte Zeolithe auf, insbesondere Y-Zeolithe. In diesem Fall unterliegt der Abfangmechanismus oben gezeigter Reaktion (2) zur Bildung von Ammonium-Formiat und die Regenerierung des Filters kann in diesem Fall zyklisch oder chargenweise durch thermische Behandlung erfolgen.

25

Die Katalysatorvariante mit den übergangsmetallfunktionalisierten Komplexen oder Trägermaterialien bietet die Möglichkeit der katalytischen Spaltung von R^+HCOO^- bei milden Reaktionsbedingungen nach einer der Reaktionen (1a) und (1b).

30

Milde Reaktionsbedingungen bedeutet, dass die Temperatur, bei der diese Reaktionen bevorzugt ablaufen, zwischen 0°C und 100°C liegt, vorzugsweise werden die Reaktionen bei Raumtemperatur vorgenommen. Der Druckbereich der Reaktionen liegt zwischen 1 bar und 100 bar, vorzugsweise bei 30 bar. Besonders die katalytische Spaltung zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid (1b) hat den Vorteil, dass daraus sehr reines Kohlenstoffmonoxid gewonnen werden kann. Dementsprechend kann die

35

Integration der Formiat-Filtereinheit in ein Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung auch vorteilhafterweise zur Kohlenstoffmonoxid-Herstellung eingesetzt.

5 In einer vorteilhaften Ausführungsform des Elektrolysesystems zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung ist ein katalytisches Filtersystem zumindest teilweise auf der Kathodenoberfläche immobilisiert, welches vorzugsweise nicht elektroreduktionskatalytisch aktiv ist. Dies stellt eine Variante dar, wie die
10 Filtereinheit in die Elektrolysezelle integriert sein kann. Bevorzugt umfasst die Elektrolysezelle dazu eine Gasdiffusionselektrode.

In einer alternativen Ausgestaltung des Elektrolysesystems
15 zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung umfasst die Filtereinheit einen von der Elektrolysezelle separaten Reaktionsraum. Diese Aufteilung kann von besonderem Vorteil für die thermische Regenerierungsbehandlung sein. Beispielsweise kann der separate Reaktionsraum als eine Art Durchflussfilter ausgestaltet
20 sein, in dem die funktionalisierten Komplexe oder Trägermaterialien als Formiatfänger eingebunden sind.

Besonders bevorzugt ist die Ausführungsform des Elektrolysesystems mit einer Gasdiffusionselektrode als Formiat-Filter.
25 Typischerweise weist diese dazu eine oberflächenmodifizierte Elektrode auf, auf der die funktionalisierten beispielsweise heterogenisierten Komplexe oder funktionalisierten Trägermaterialien immobilisiert sind.

30 Die beschriebenen Verfahren und Elektrolysesysteme ermöglichen eine kontinuierliche und effektive Abtrennung von Formiaten aus Elektrolytlösungen. Außerdem erhöht sich die Effizienz der Systeme, beispielsweise auch durch eine mögliche Wiedergewinnung der Ameisensäure aus den Formiaten. Alle
35 beschriebenen Verfahren oder Systeme haben den Vorteil, dass zur Regeneration kein Elektrodenausbau vorgenommen werden muss. Die beschriebenen Formiat-Filter können jeweils in einem geschlossenen Elektrolytkreislauf eingesetzt werden. Von

besonderem Vorteil ist der Einsatz einer Gasdiffusionselektrode als Formiat-Filter, deren Elektrodenoberfläche durch heterogenisierte Komplexverbindungen modifiziert ist. Die entsprechenden Modifikationen haben dabei typischerweise keinen negativen Einfluss auf den elektrokatalytischen Prozess.

Gemäß einer weiteren Ausführungsform wird sich der beschriebene Formiat-Filter beziehungsweise das beschriebene Filterverfahren so zu Nutze gemacht, dass ein Formiat-Elektrolyseur zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung und Kohlenstoffmonoxid-Herstellung realisiert wird. Basierend auf einem Elektrolysesystem nach einer der beschriebenen Ausführungsformen wird darin Kohlenstoffdioxid an einer Kathode, welche einen Bleianteil aufweist, zu Formiat reduziert. An einer Bleielektrode kann dies mit einer nahezu 100prozentigen Selektivität vorgenommen werden. Nach der Abtrennung der Gase aus dem Elektrolytkreislauf wird die oben beschriebene katalytische Spaltung der Formiate zu Wasser und Kohlenstoffmonoxid durchgeführt, typischerweise gemäß der Reaktionsgleichung 1b. Erzeugte Formiate sind in diesem Fall nicht länger als unerwünschte Elektrolysenebenprodukte anzusehen sondern sind gezielt erzeugte Zwischenprodukte beziehungsweise Katalyseprodukte.

Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden in exemplarischer Weise mit Bezug auf die Figuren 1 bis 5 der angehängten Zeichnung beschrieben:

- Figur 1 zeigt ein Flussdiagramm für eine Elektrodenverko-
- Figur 2 zeigt in schematischer Darstellung ein Elektrolysesystem mit Formiat-Filter,
- Figur 3 zeigt in schematischer Darstellung ein Elektrolysesystem mit Gasdiffusionselektrode,
- Figur 4 zeigt schematisch einen Katholytkreislauf eines Kohlenstoffmonoxid-Elektrolyseurs und

Figur 5 zeigt schematisch einen Katholytkreislauf eines Formiat-Elektrolyseurs.

5 Figur 1 zeigt ein Flussdiagramm für eine Elektrodenverkokung am Beispiel der elektrokatalytischen Kohlenstoffdioxidreduktion, wie sie beispielsweise bei D. W. Dewulf, T. Jin, A. J. Bard, Journal of Electrochemical Society 1989, 136, 1686-1691 beschrieben ist. Kohlenstoffmonoxid CO ist nur ein Teilpro-
10 dukt der elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid CO₂. Dieses leistet jedoch auch noch einen, zwar geringen, aber doch vorhandenen Beitrag M₂ zur Gesamtrate der Elektrodenverkokung. Wie bereits einführend erwähnt, sind besonders bevorzugte Produkte aus der Kohlenstoffdioxid-Verwertung Koh-
15 lenstoffmonoxid CO, Ethen C₂H₄ und Methan CH₄. Ethen C₂H₄ und Methan CH₄ entstehen über zwei weitere Zwischenschritte, beziehungsweise Zwischenprodukte ZP₁ und ZP₂, abhängig von den vorgegebenen Reaktionstemperaturen. Ein erstes Zwischenpro-
20 dukt ZP₁ kann beispielsweise Cu-HCO umfassen, ein zweites Zwischenprodukt ZP₂ kann beispielsweise Cu-CH₂ umfassen. Bei hoher Temperatur T₂ um 321 K entsteht Ethen C₂H₄, bei niedrigerer Temperatur T₁ um 273 K wird Methan erzeugt. Der Hauptbeitrag M₁ zur Elektrodenverkokung entsteht über das uner-
wünschte Nebenprodukt Formiat HCOO⁻. Je mehr Kohlenstoff C_n
25 sich auf der Elektrode und/oder dem Katalysator absetzt, wird die aktive Fläche reduziert und somit die Kohlenstoffdioxidreduktion vermindert, wobei in den meisten Fällen der elektrochemischen Reduktionsverfahren katalytisch aktive Elektroden eingesetzt werden, .

30

In Figur 2 ist schematisch ein beispielhafter Aufbau eines Elektrolysesystems gezeigt. Das System ist in diesem Fall so
ausgestaltet, dass die Elektrolyse sowie die Filtereinheit
kontinuierlich betrieben werden können. Dazu sind zwei Elekt-
35 rolytkreisläufe mit je einer Umwälzpumpe gezeigt. Im Anolyt-
kreislauf 21 wird mittels der Umwälzpumpe 212 der Elektrolyt
durch einen Anodenraum AR an einer Anode A vorbeigeführt. Die
Durchflussrichtung ist durch einen Pfeil angezeigt. In Durch-

flussrichtung anschließend an die Elektrolysezelle 1 befindet sich ein Phasenabscheider 211, über den z.B. das an der Anode A beispielsweise entstehende Sauerstoffgas O_2 ausgeleitet werden kann. Der Katholytkreislauf 20 weist ebenso eine Umwälzpumpe 202 auf, welche den Elektrolyten und Elektrolyse-
5 edukte durch den Kathodenraum KR an der Kathode K vorbeiführt. In Durchflussrichtung, wiederum durch einen Pfeil angezeigt, nach dem Kathodenraum KR befindet sich wiederum ein Phasenabscheider 201, über welchen Gase aus dem Kreislauf 20
10 ausgeleitet werden können. Bei den aus dem Phasenabscheider 201 ausgeleiteten Gasen handelt es sich beispielsweise um überschüssiges Kohlenstoffdioxid CO_2 , welches nicht umgesetzt wurde. Zusätzlich umfasst der Katholytkreislauf 20 eine Katalysator- bzw. Filtereinheit 2.

15 Diese Aufteilung kann von besonderem Vorteil für die thermische Regenerierungsbehandlung sein. Beispielsweise kann der separate Reaktionsraum 2 als eine Art Durchflussfilter ausgestaltet sein, in dem die funktionalisierten Komplexe oder
20 Trägermaterialien als Formiatfänger eingebunden sind. Die integrierte Filtereinheit 2 in den Katholytkreislauf 20 vermeidet, dass sich Formiate im Kathodenkreislauf zunehmend anreichern und damit die katalytischen Zentren durch eine Graphitablagerung blockieren.

25 Alternativ zu Figur 2 könnte die Katalysator- bzw. Filtereinheit 2 auch in den Kathodenraum KR integriert sein. Dies könnte beispielsweise in Form einer Gasdiffusionselektrode GDE realisiert werden. Das in Figur 3 gezeigte Elektrolyse-
30 system unterscheidet sich von dem in Figur 2 durch den Aufbau der Elektrolysezelle 1: Anstelle eines Zwei-Kammer-Aufbaus weißt diese nun eine Gasdiffusionselektrode GDE auf. Zur Einbringung des Kohlenstoffdioxids CO_2 in den Katholytkreislauf 20 umfasst die Gasdiffusionselektrode GDE einen Kohlenstoff-
35 dioxideinlass 203, die Kathode K ist für das Kohlenstoffdioxid CO_2 gasdurchlässig. Eine Gasdiffusionselektrode GDE ist dadurch charakterisiert, dass eine flüssige Komponente, z.B. ein Elektrolyt, sowie eine gasförmige Komponente, z.B. ein

Elektrolyseprodukt, in einem Porensystem der Elektrode, z.B. der Kathode K, in Kontakt miteinander gebracht werden können. Das Porensystem der Elektrode ist dabei so ausgeführt, dass die flüssige sowie die gasförmige Phase gleichermaßen in das Porensystem eindringen können und darin gleichzeitig vorliegen können. Typischerweise ist dazu ein Reaktionskatalysator porös ausgeführt und übernimmt die Elektrodenfunktion, oder eine poröse Elektrode weist katalytisch wirkende Komponenten auf. Im vorliegenden Beispiel kann die Gasdiffusionselektrode GDE die Formiat-Fänger beinhalten, also die funktionalisierten, beispielsweise heterogenisierten, Komplexe oder funktionalisierten Trägermaterialien. Diese können auf einer oberflächenmodifizierten Elektrode oder anderen Innenflächen des Kathodenraums KR immobilisiert sein.

In den Figuren 4 und 5 sind exemplarisch die Katholytkreisläufe eines Kohlenstoffmonoxid-Elektrolyseurs und eines Formiat-Elektrolyseurs dargestellt.

Figur 4 verdeutlicht noch einmal die Problematik der Gewinnung von reinen Produkten aus einem Kohlenstoffdioxid-Verwertungsprozess mittels Elektrolyse: Durch die Selektivität der verwendeten Elektroden können die Reduktionsprodukte bis zu einem gewissen Prozentanteil vorbestimmt werden. Die Gewinnung von reinem Kohlenstoffmonoxid CO aus einer Kohlenstoffdioxidreduktion ist jedoch nicht möglich. Wie in Figur 4 gezeigt, verlassen die Elektrolysezelle 3 stets mehrere Produkte: Kohlenstoffmonoxid CO, Kohlenstoffdioxid CO₂ und Wasserstoff H₂. Nach der Gasabtrennung 5 können diese aus dem System als Gasgemisch 34 ausgeleitet werden, während der Elektrolyt beispielsweise über die Leitung 33 in einem Kreislauf wieder in die Elektrolysezelle 3 eingeführt. Des Weiteren ist in der Figur 4 der Kohlenstoffdioxidzulauf 31 gezeigt. Beispielsweise kann das Kohlenstoffdioxid CO₂ bei Verwendung einer Gasdiffusionselektrode an dieser Stelle in das System eingebracht werden oder über ein separates Kohlenstoffdioxidreservoir in den Elektrolytkreislauf eingebracht werden. Ganz im Gegensatz zu den Wasserstoff-Elektrolyseuren

ist bei der Kohlenstoffdioxidelektrolyse die Trennung zwischen Produkten, also dem Kohlenstoffmonoxid CO und den Edukten, eben dem Kohlenstoffdioxid CO₂ offensichtlich deutlich aufwendiger, da sowohl Produkte als auch Edukte in Gasform vorliegen.

Macht man sich die katalytische Zersetzungsreaktion von HCOOH beziehungsweise HCOO⁻ zu H₂O und CO (1c) zunutze, kann aus der Katalysator- und Filtereinheit 2 neben deren Filterwirkung auch sehr reines Kohlenstoffmonoxid CO gewonnen werden: In dem erfindungsgemäßen Formiat-Elektrolyseur macht man sich die nahezu mit 100%iger Selektivität aus Kohlenstoffdioxid CO₂ erzeugbaren Formiate R⁺HCOO⁻ entsprechend zunutze. Diese sind in diesem Verfahren bzw. dieser Vorrichtung zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nicht länger unerwünschte Reaktionsnebenprodukte, sondern gezielt erzeugte Zwischenprodukte auf dem Weg zur Kohlenstoffmonoxid-Herstellung. In dem in Figur 5 gezeigten Formiat-Elektrolyseur wird also in der Elektrolysezelle 4 nicht Kohlenstoffdioxid CO₂ zu Kohlenstoffmonoxid CO reduziert, sondern das Kohlenstoffdioxid CO₂ wird an einer Bleielektrode zu Formiat R⁺HCOO⁻ reduziert. Dieses ist im Elektrolyten gelöst und durch eine Gasabtrennung kann nun dieses Zwischenprodukt von dem nicht umgesetzten gasförmigen Edukt, also dem Kohlenstoffdioxid CO₂ abgetrennt werden. Das heißt z.B. weiterhin, dass hier keine teure Silberelektrode verwendet werden muss.

Der formiathaltige Elektrolyt wird dann über die Katalysator- bzw. Filtereinheit 40 weitergeleitet. In dieser Filtereinheit 40 erfolgt die Formiatspaltungsreaktion: Das Formiat R⁺HCOO⁻ wird zu Kohlenstoffmonoxid CO umgewandelt, vorzugsweise gemäß der Reaktion 1b. Im Gegensatz zur Standardelektrolyse von Kohlenstoffdioxid CO₂, bei der Kohlenstoffmonoxid CO zusammen mit Wasserstoff H₂ und Kohlenstoffdioxid CO₂ Verunreinigungen erzeugbar ist, welche sich auf einen Anteil von bis zu mehreren Prozent belaufen können, kann mittels dem Formiate-Elektrolyseur sehr reines Kohlenstoffmonoxid CO hergestellt werden. Die Verunreinigungen liegen dann nur noch im Promil-

leereich. Von besonderem Vorteil ist weiterhin, dass der Formiate-Elektrolyseur keine zusätzliche aufwendige Gasabtrennung benötigt. So kann wasserstofffreies Kohlenstoffmonoxid CO hergestellt werden, was aktuell eine sehr teure Resource der chemischen Industrie ist und gleichzeitig ein effektives, langlebiges Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung zur Verfügung gestellt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung mittels eines Elektrolysesystems,

- 5 - bei dem ein Elektrolyt und Kohlenstoffdioxid (CO_2) durch einen Kathodenraum (KR) an einer Kathode (K) vorbei geführt werden,
- bei dem die Kathode (K) ein Elektroden- und/oder Katalysatormaterial aufweist, womit Kohlenstoffdioxid (CO_2) an
10 der Kathode (K) reduziert und wenigstens eine Kohlenwasserstoffverbindung oder Kohlenstoffmonoxid (CO) als Elektrolyseprodukt sowie wenigstens ein Formiat als Elektrolysenebenprodukt erzeugt wird und
- bei dem Elektrolysenebenprodukte mittels eines katalytischen Filtersystems aus dem Elektrolyt-
15 Elektrolyseprodukt-Gemisch abgetrennt werden, wobei das katalytische Filtersystem einen funktionalisierten Komplex oder ein funktionalisiertes Trägermaterial aufweist welches eine Spaltungsreaktion von Formiaten zu Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder zu Wasser
20 (H_2O) und Kohlenstoffmonoxid (CO) katalysiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1 bei dem der Elektrolyt in einem geschlossenen Kreislauf geführt wird und eine Regenerierung
25 des Filtersystems thermisch erfolgt.

3. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung, umfassend eine Elektrolysezelle (4) mit einer Anode (A) in einem Anodenraum (AR) und mit einer Kathode (K) in einem Kathodenraum (KR), und eine Filtereinheit (40),
30

- wobei der Kathodenraum (KR) ausgestaltet ist ein Elektrolyseprodukt, welches Kohlenstoffdioxid (CO_2) aufweist, aufzunehmen und an der Kathode (K) vorbei zu führen,
- wobei die Kathode (K) ein Elektroden- und/oder Katalysatormaterial aufweist, mittels welchem Kohlenstoffdioxid (CO_2) zu wenigstens einer Kohlenwasserstoffverbindung
35 oder zu Kohlenstoffmonoxid (CO) als Elektrolyseprodukt

sowie zu wenigstens einem Formiat als Elektrolysenebenprodukt reduzierbar ist

- und wobei die Filtereinheit (40) wenigstens ein katalytisches Filtersystem aufweist, mittels dem ein Formiat zu Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder zu Wasser (H_2O) und Kohlenstoffmonoxid (CO) umgesetzt werden kann.

4. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach Anspruch 3, wobei das umsetzbare Formiat des Typs R^+HCOO^- ist und R^+ für ein Kation aus folgender Gruppe steht: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Cs^+ , Sr^+ , Ba^+ , Mn^+ , Cu^+ .

5. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach Anspruch 3 oder 4, wobei das katalytische Filtersystem auf Übergangsmetallkomplexen basiert, insbesondere mit einem Metall aus der achten Gruppe des Periodensystems oder Rhodium.

6. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, wobei das katalytische Filtersystem auf übergangsmetallfunktionalisierten Zeolithen basiert, insbesondere Y-Zeolithen.

7. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, wobei das katalytische Filtersystem auf übergangsmetallfunktionalisierter Aktivkohle oder Tonerde als Trägermaterialien basiert.

8. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 7, wobei das katalytische Filtersystem auf 3-Aminopropyltrimethoxysilane-funktionalisierten Zeolithen basiert, insbesondere Y-Zeolithen.

9. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 8, wobei das katalytische Filtersystem zumindest teilweise auf der Kathodenoberfläche immobilisiert ist.

10. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei die Filtereinheit als Durchflussfilter mit eingebundenen funktionalisierten Komplexen oder Trägermaterialien als Formiatfänger ausgeführt ist.

5

11. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 10, wobei die Filtereinheit (40) einen von der Elektrolysezelle (4) separaten Reaktionsraum umfasst.

10

12. Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung nach einem der Ansprüche 3 bis 11, mit einer Gasdiffusionselektrode als Formiate-Filter.

15

13. Formiate-Elektrolyseur zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung und Kohlenstoffmonoxid-Herstellung basierend auf einem Elektrolysesystem nach einem der Ansprüche 3 bis 12, wobei die Kathode Blei aufweist.

20

FIG 1

(Stand der Technik)

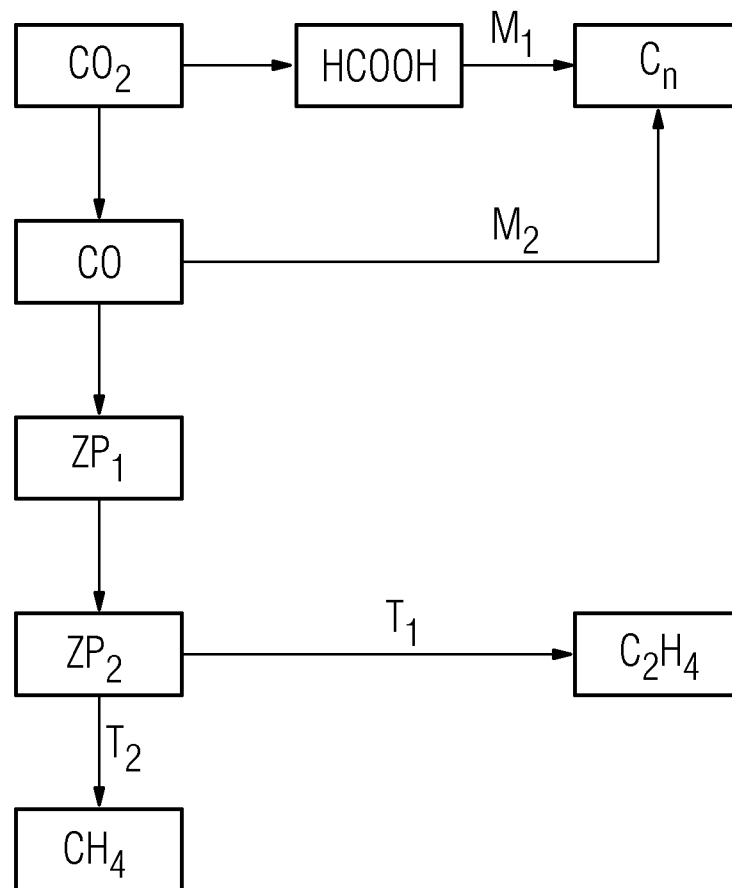


FIG 2

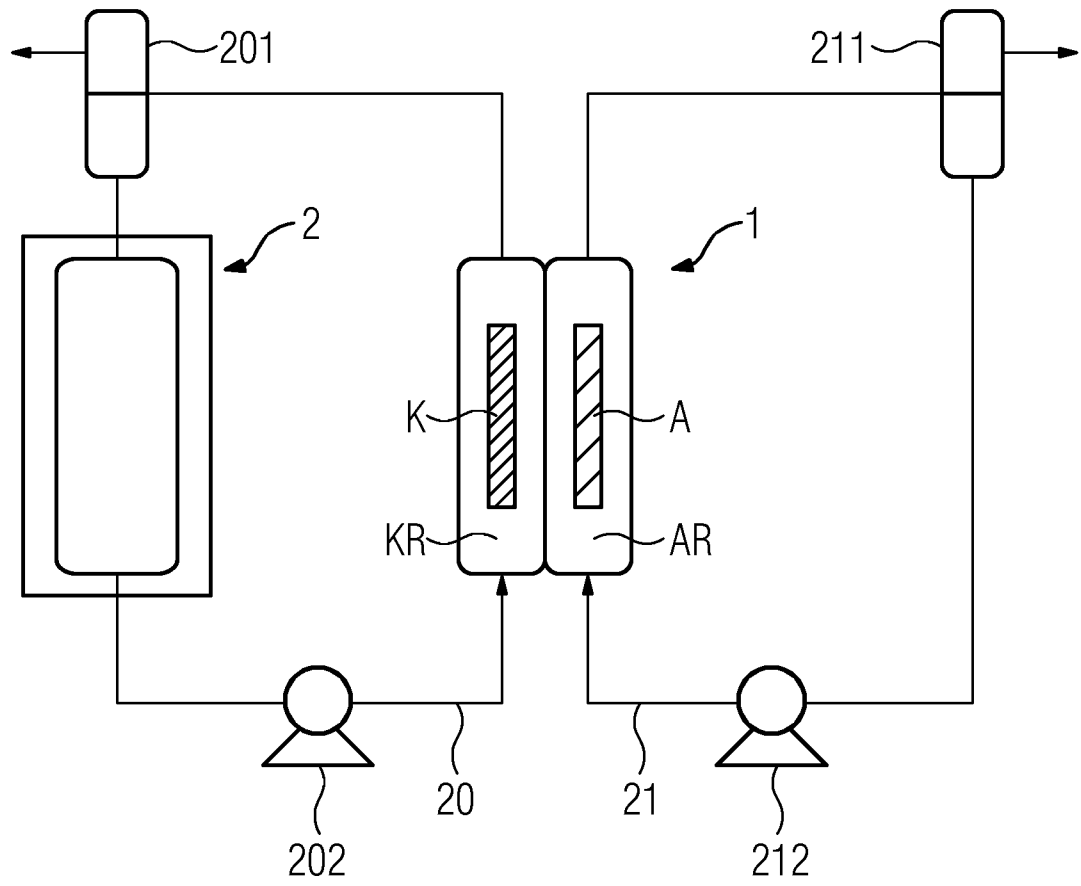


FIG 3

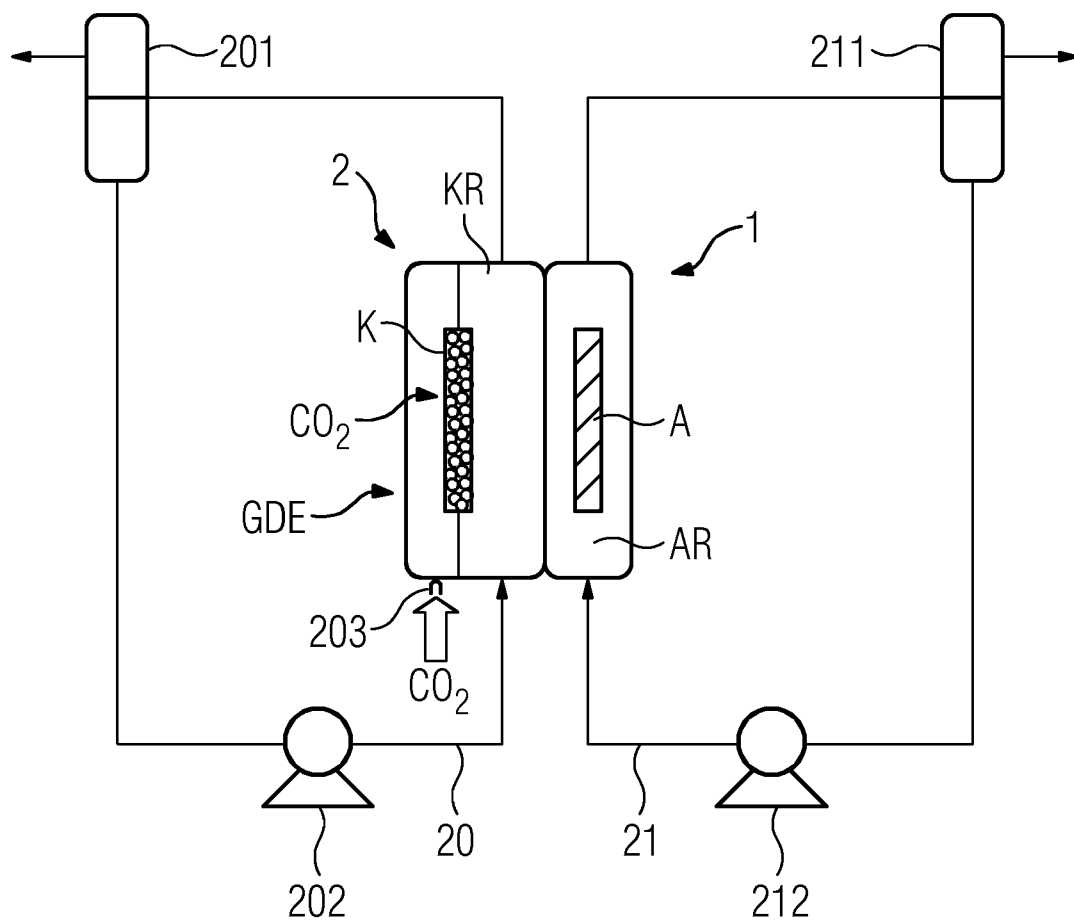


FIG 4

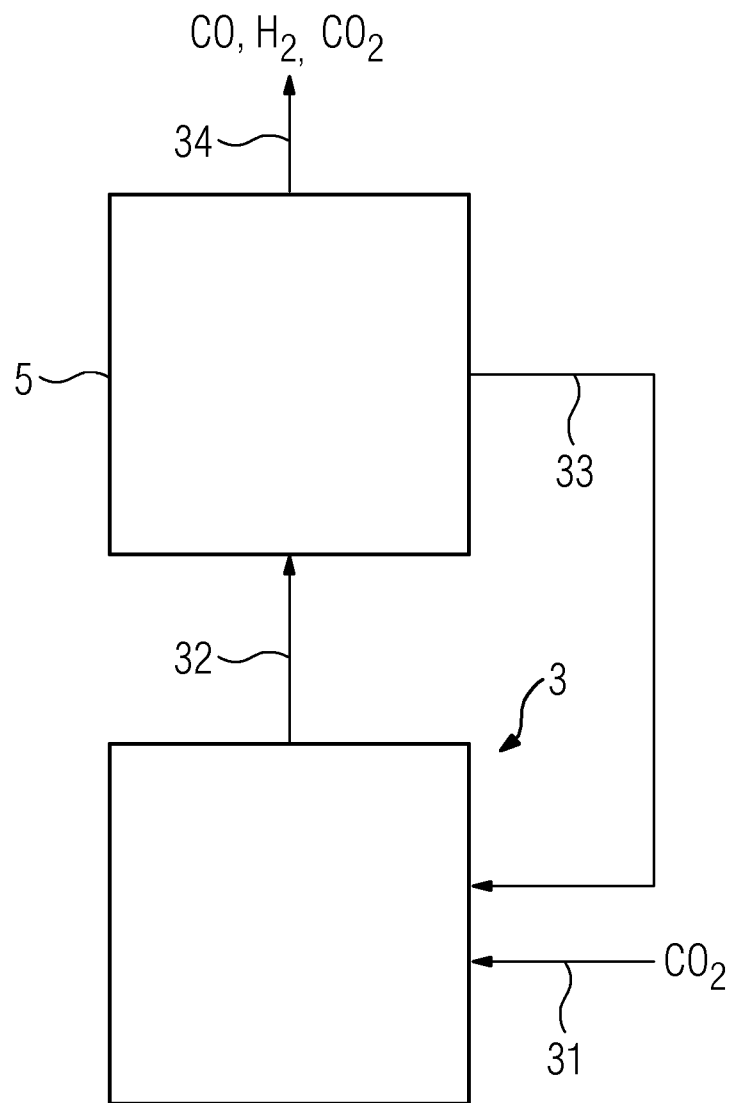
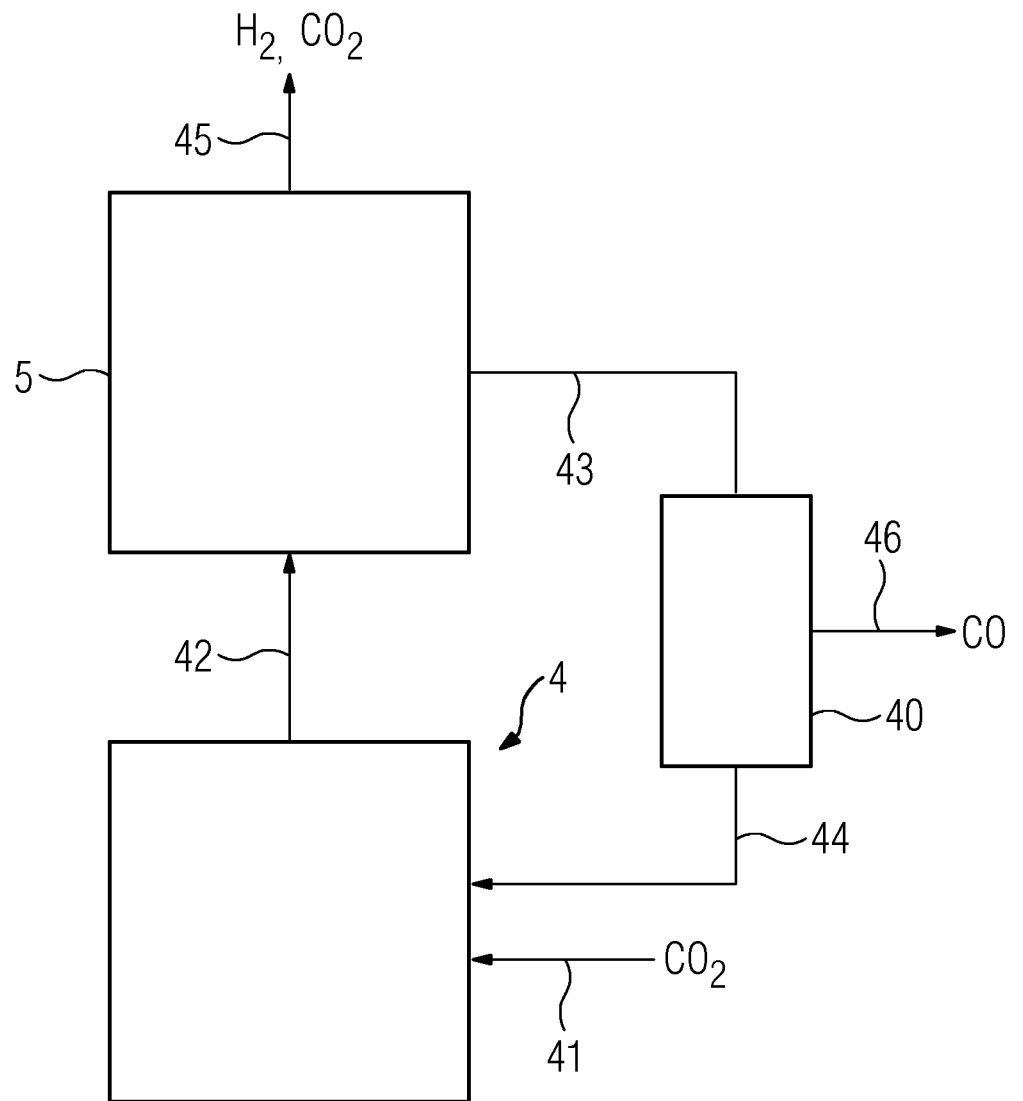


FIG 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/081145

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C25B15/08 C25B1/00 C25B3/04
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.
X	AU 68119 81 A (WADSLEY M) 24 September 1981 (1981-09-24) the whole document	1-13
X	US 2012/228147 A1 (SIVASANKAR NARAYANAPPA [US] ET AL) 13 September 2012 (2012-09-13) paragraphs [0003], [0023], [0031], [0036]; claims 1-4,16; figure 1	1-13
A	EP 2 832 421 A1 (HALDOR TOPSÖE AS [DK]) 4 February 2015 (2015-02-04) the whole document	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

9 March 2016

Date of mailing of the international search report

17/03/2016

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

International application No

PCT/EP2015/081145

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JOHN-PAUL JONES ET AL: "Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends", ISRAEL JOURNAL OF CHEMISTRY., vol. 54, no. 10, 9 September 2014 (2014-09-09), pages 1451-1466, XP055253468, IL ISSN: 0021-2148, DOI: 10.1002/ijch.201400081 the whole document -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/081145

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
AU 6811981	A	24-09-1981	NONE	

US 2012228147	A1	13-09-2012	US 2012228147 A1	13-09-2012
			US 2014021059 A1	23-01-2014

EP 2832421	A1	04-02-2015	CA 2916959 A1	05-02-2015
			EP 2832421 A1	04-02-2015
			TW 201516184 A	01-05-2015
			WO 2015014527 A1	05-02-2015

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C25B15/08 C25B1/00 C25B3/04
 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.
X	AU 68119 81 A (WADSLEY M) 24. September 1981 (1981-09-24) das ganze Dokument	1-13
X	US 2012/228147 A1 (SIVASANKAR NARAYANAPPA [US] ET AL) 13. September 2012 (2012-09-13) Absätze [0003], [0023], [0031], [0036]; Ansprüche 1-4,16; Abbildung 1	1-13
A	EP 2 832 421 A1 (HALDOR TOPSÖE AS [DK]) 4. Februar 2015 (2015-02-04) das ganze Dokument	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

9. März 2016

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/03/2016

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

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	JOHN-PAUL JONES ET AL: "Electrochemical CO₂ Reduction: Recent Advances and Current Trends", ISRAEL JOURNAL OF CHEMISTRY., Bd. 54, Nr. 10, 9. September 2014 (2014-09-09), Seiten 1451-1466, XP055253468, IL ISSN: 0021-2148, DOI: 10.1002/ijch.201400081 das ganze Dokument -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/081145

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie			Datum der Veröffentlichung
AU 6811981	A	24-09-1981	KEINE			

US 2012228147	A1	13-09-2012	US	2012228147	A1	13-09-2012
			US	2014021059	A1	23-01-2014

EP 2832421	A1	04-02-2015	CA	2916959	A1	05-02-2015
			EP	2832421	A1	04-02-2015
			TW	201516184	A	01-05-2015
			WO	2015014527	A1	05-02-2015
