

(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
28. März 2019 (28.03.2019)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2019/057593 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 9/08 (2006.01) C25B 1/04 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2018/074697

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. September 2018 (13.09.2018)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2017 216 710.6
21. September 2017 (21.09.2017) DE

(71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Werner-von-Siemens-Straße 1, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: HANEBUTH, Marc; Grünreuther Straße 54, 90482 Nürnberg (DE). SCHMID, Günter; Lange Straße 13, 91334 Hemhofen (DE). STARK, Katharina; Paul-Gordan-Straße 19, 91052 Erlangen (DE). TAROATA, Dan; Jenaer Straße 33, 91058 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

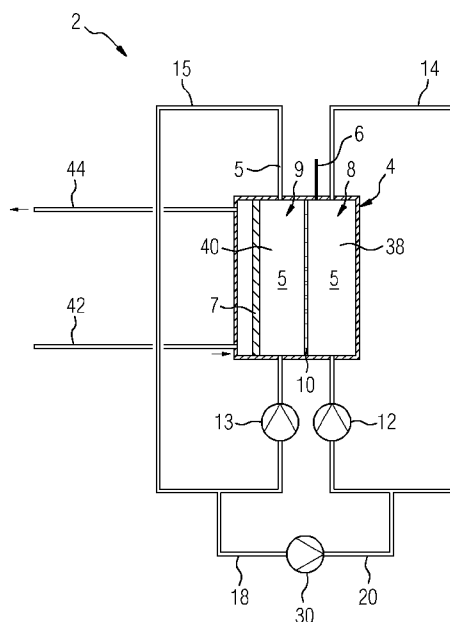
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: ELECTROLYSER ARRANGEMENT

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYSEURANORDNUNG

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to an electrolyser arrangement with at least one electrolytic cell, comprising two electrodes, namely an anode and a cathode, each of the two electrodes being in contact with an electrode compartment for filling with a liquid electrolyte, the two electrode compartments being separated by a membrane and a conveying device being provided, one for each of the two electrodes, for conveying the electrolyte in each case in a circuit, a cathode circuit and an anode circuit, through the electrode compartment via at least one collection vessel per circuit and back into the electrode chamber. The invention is characterised in that a device is provided outside the electrolytic cell, for conveying an auxiliary volume flow between the cathode circuit and the anode circuit.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine Elektrolyseuranordnung mit mindestens einer Elektrolysezelle, die zwei Elektroden, nämlich eine Anode und eine Kathode umfasst, wobei jede der beiden Elektroden mit einem Elektrodenraum zur Befüllung mit einem flüssigen Elektrolyten in Kontakt steht, wobei die beiden Elektrodenräume durch eine Membran getrennt sind und wobei für beide Elektroden jeweils eine Fördervorrichtung zur Beförderung des Elektrolyten in jeweils einem Kreislauf, einem Kathodenkreislauf und einem Anodenkreislauf, durch den Elektrodenraum über mindestens einen Sammelbehälter pro Kreislauf zurück in den Elektrodenraum vorgesehen ist. Der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass außerhalb der Elektrolysezelle eine Vorrichtung zur Förderung eines Nebenvolumenstroms zwischen dem Kathodenkreislauf und dem Anodenkreislauf vorgesehen ist.

WO 2019/057593 A1

Beschreibung

Elektrolyseuranordnung

5 Die Erfindung betrifft eine Elektrolyseuranordnung nach Patentanspruch 1 sowie ein Verfahren zum Betreiben eines Elektrolyseurs nach Patentanspruch 12.

10 Derzeit sind auf dem Energiemarkt große Änderungen zu beobachten. Der Einsatz von fossilen Energieträgern wird im Rahmen einer Energiewende möglichst reduziert, da sie einen großen Teil des Kohlenstoffdioxidausstoßes verursachen. Gleichzeitig stehen große Leistungen an erneuerbaren Energien zur Verfügung, jedoch nicht immer am gewünschten Ort und zur
15 gewünschten Zeit. Eine technische Herausforderung ist es, aus Kohlenstoffdioxid, CO_2 , unter Verwendung von Überschussenergien, die insbesondere dann auftreten, wenn im Netz verstärkt erneuerbare Energien eingespeist werden, Wertprodukte herzustellen. Ein Ansatz ist die Herstellung von gasförmigen Wert-
20 produkten wie z.B. Kohlenmonoxid, CO oder Ethylen, C_2H_4 , durch elektrochemische Reduktion von Kohlendioxid. Diese Reaktionen werden beispielsweise innerhalb von sogenannten CO_2 -Elektrolyseuren durchgeführt.

25 Ein typisches Design von CO_2 -Elektrolyseuren basiert auf wässrigen Elektrolyten, die ein Leitsalz, also ein Salz, das in dem Elektrolyten gelöst ist und elektrisch wirksam ist, enthalten. Die CO_2 -Elektrolyseure werden hier beispielhaft
30 behandelt für alle Elektrolysevorrichtungen, die einen flüssigen Elektrolyten aufweisen. Mit einer kationenpermeablen Membran werden Anodenraum und Kathodenraum voneinander getrennt gehalten. Dies verhindert, dass ein an der Kathode gebildeter gasförmiger Wertstoff auf die Anodenseite gelangen kann. Es wird aber auch verhindert, dass ein auf der Anoden-
35 seite gebildetes Gas, typischerweise Sauerstoff, auf die Kathodenseite gelangt. Es wird also ein gegenseitiges Vermischen der beiden Gase vermieden. Dies ist nötig um gefährliche Betriebszustände, z.B. durch die Bildung von explosiven

Gasgemischen, auszuschließen. Es gibt jedoch weitere Gründe, um ein Vermischen der Gase zu vermeiden. Beispielsweise gibt es je nach Anwendungsfall Anforderungen an Gasreinheiten des Produktgases. Beispielsweise darf CO, welches in einer anaeroben Gasfermentation verwendet wird, nur Spuren von Sauerstoff enthalten.

Obwohl die verwendeten Membranen für Gase praktisch undurchlässig sind, müssen sie durchlässig für ionische Ladungsträger sein. Bei Verwendung eines Leitsalzes tritt dabei jedoch häufig der Transport der Kationen des Leitsalzes, z.B. Kalium, in den Vordergrund, d.h. das Kaliumkation diffundiert durch die Membran von der Anodenseite zur Kathodenseite. Hieraus resultiert wiederum ein Konzentrationsunterschied an Kationen zwischen den Elektrolyten auf der Anodenseite und der Kathodenseite.

Insgesamt lässt sich festhalten, dass ein Übertreten von Kationen, mit Ausnahme von Protonen, zu vielen Nachteilen führt. Es ist also erstrebenswert, dass die Zusammensetzung von Anolyt, also dem Elektrolyten auf der Anodenseite und Katholyt, möglichst identisch gehalten werden. Gemeinsam zu dem bereits erwähnten Übertritt der Kationen gelangt Wasser durch die Membran, was zu einer Verdünnung des Katholyts, also des Elektrolyten auf der Kathodenseite, führt, während der Anolyt aufkonzentriert wird. Dieser Effekt erschwert ein gewünschtes Gleichhalten der Zusammensetzung von Anolyt und Katholyt.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass beide Elektrolyten in einem gemeinsamen Vorratsbehälter miteinander vermischt werden können, sodass nach dem Durchlaufen des Elektrolyseurs, der Konzentrationsausgleich sowohl an Ionen als auch des Wassers gewährleistet ist. Da sich in den einzelnen Elektrolytflüssigkeiten jedoch immer Gasverunreinigungen befinden, die aus der Elektrolyse resultieren und im Wesentlichen aus dem Produktgas bzw. Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, birgt dieser gemeinsame Konzentrationsausgleich auch gewisse Gefahren. Außerdem wird eine häufig geforderte

Produktreinheit durch eine Kontamination des Produktes durch Wasserstoff bzw. durch Sauerstoff erschwert.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Elektrolyseur-
5 anordnung bzw. ein Verfahren zum Betreiben einer Elektrolyse-
uranordnung bereitzustellen, die dazu geeignet sind, einen
notwendigen Konzentrationsausgleich zwischen einem Anolyten
und einem Katholyten in dem Elektrolyseur zu gewährleisten
und dabei Gaskontaminationen zu reduzieren.

10

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Elektrolyseur, mit
den Merkmalen des Patentanspruchs 1, sowie in einem Verfahren
zum Betreiben des Elektrolyseurs mit den Merkmalen des Pa-
tentanspruches 12.

15

Der erfindungsgemäße Elektrolyseur nach Patentanspruch 1 um-
fasst mindestens eine Elektrolysezelle, die wiederum zwei
Elektroden, nämlich eine Anode und eine Kathode, umfasst. Je-
de der beiden Elektroden steht dabei mit einem sogenannten
20 Elektrodenraum in Verbindung. Der Elektrodenraum ist dazu ge-
eignet, mit einem flüssigen Elektrolyt befüllt zu sein. Die
beiden Elektrodenräume sind durch eine Membran voneinander
getrennt, wobei beide Elektroden eine Fördervorrichtung zur
Beförderung des Elektrolyten in jeweils einem Kreislauf, ei-
25 nem Kathodenkreislauf und einem Anodenkreislauf, umfassen.
Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass außerhalb der
Elektrolysezelle eine Fördervorrichtung zur Beförderung eines
Nebenvolumenstroms zwischen dem Kathodenkreislauf und dem
Anodenkreislauf vorgesehen ist.

30

Der Vorteil der beschriebenen Erfindung besteht darin, dass
durch einen Nebenvolumenstrom ein Ausgleich an Kationen bzw.
Anionen zwischen den beiden Kreisläufen stattfinden kann.
Ferner kann auch eine größere Menge an Wasser ausgeglichen
35 werden, ohne, dass dabei erhebliche Mengen an Produktgasen,
wie Wasserstoff oder Sauerstoff zwischen den einzelnen Kreis-
läufen verschoben werden, sodass übermäßige Kontaminationen
bzw. reaktionsfähige Mischungen vermieden werden. Unter den

Begriffen Anodenkreislauf und Kathodenkreislauf wird jeweils eine Vorrichtung verstanden, insbesondere eine Rohrleitungs-
vorrichtung, insbesondere mit einer Pumpvorrichtung verstan-
den, die dazu geeignet ist, dass in ihr ein entsprechender
5 Elektrolyt zirkuliert bzw. umgewälzt wird.

In einer Ausgestaltungsform der Erfindung sind für jeden der
beiden Kreisläufe jeweils ein Sammelbehälter vorgesehen. Dies
hat einen prozesstechnischen Vorteil da dafür Sorge getragen
10 wird, dass stets genügend Elektrolyt für die beiden Elektro-
lytkreisläufe zur Verfügung steht.

In einer Ausgestaltung der Erfindung ist der Sammelbehälter
in mindestens zwei Teilbehälter unterteilt, wobei ein erster
15 Teilbehälter mit dem Kathodenkreislauf in Verbindung steht
und ein zweiter Teilbehälter mit dem Anodenkreislauf in Ver-
bindung steht und der Nebenvolumenstrom zwischen dem ersten
Teilbehälter und dem zweiten Teilbehälter erfolgt. Ein Aus-
gleich der Elektrolyte, also des Anolyten und des Katholyten
20 außerhalb der Elektrolysezelle in zwei getrennten Behältern
über einen definierten Nebenvolumenstrom, beispielsweise
durch eine Rohrleitung mit einem gezielten Durchfluss, der
durch eine Pumpe steuerbar ist, ist besonders zweckmäßig, da
der Elektrolyt in diesem Teilbehälter gesammelt ist und der
25 Volumenstrom gut reguliert werden kann.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltungsform der Erfin-
dung ist eine zweite Fördervorrichtung zur Erzeugung eines
zweiten Nebenvolumenstroms zwischen den beiden Kreisläufen
30 vorgesehen. Dieser erfolgt in entgegengesetzter Richtung zum
ersten Nebenvolumenstrom. Dies kann zweckmäßig sein, wenn
durch den ersten Nebenvolumenstrom beispielsweise Wasser und
Kationen von einem ersten in einen zweiten Teilbehälter ge-
führt werden und in dem zweiten Nebenvolumenstrom ein Aus-
35 gleich an Anionen stattfinden kann.

In einer Ausgestaltungsform der Erfindung ist die Fördervor-
richtung zwischen den beiden Kreisläufen zur Erzeugung des

zweiten Nebenvolumenstroms in Form eines Membranmodul ausgestattet.

5 Dabei ist es zweckmäßig, dass das Membranmodul sowohl Bestandteil des Kathodenkreislaufes als auch Bestandteil des Anodenkreislaufes ist. In dem Membranmodul ist ebenfalls, wie zwischen den beiden Elektrodenräumen, eine Membran angeordnet, die als Austauschfläche für die gelösten Ionen zur Verfügung steht. Hierbei handelt es sich um Kationen und um Anionen.
10

Die Membran zwischen den Elektrodenräumen ist bevorzugt eine kationenpermeable Membran. Diese eignet sich im Gegensatz zu einer porösen Membran dazu, Gase aus den einzelnen Elektrodenräumen, die dort während der Elektrolyse auftreten, voneinander getrennt zu halten. Dies führt jedoch auch dazu, dass Kationen, wie beispielsweise Kalium, das Teil des Leitsalzes ist, durch die Membran wandern. Hierdurch wird wiederum ein verstärkter Konzentrationsausgleich zwischen dem Katholyt und dem Anolyt außerhalb der Elektrolysezelle notwendig. Bei Verwendung einer kationenpermeablen Membran erfolgt der Nebenvolumenstrom bevorzugt vom Kathodenkreislauf zum Anodenkreislauf.
15
20

25 Ein weiterer Bestandteil der Erfindung ist ein Verfahren mit den Merkmalen des Patentanspruches 12, das zum Betreiben einer Elektrolyseuranordnung geeignet ist. Dabei weist die Elektrolyseuranordnung eine Elektrolysezelle auf, die wiederum zwei Elektroden aufweist, nämlich eine Anode und eine Kathode. Die Elektroden weisen jeweils einen Elektrodenraum auf, durch den ein flüssiger Elektrolyt mit einem darin gelösten Leitsalz in jeweils einen Kreislauf, nämlich einen Kathodenkreislauf und einen Anodenkreislauf gefördert wird. Dabei sind die Elektrodenräume und somit auch die darin enthaltenen Elektrolyte durch eine Membran getrennt. Die Erfindung
30
35 zeichnet sich dadurch aus, dass in einem Nebenvolumenstrom der Elektrolyt von einem Kreislauf in den zweiten Kreislauf gefördert wird.

Das Verfahren weist dieselben Vorteile auf, die bereits bezüglich der Elektrolyseanordnung erörtert sind. Durch den beschriebenen Nebenvolumenstrom wird sowohl ein Konzentrationsausgleich an Ionen, Anionen und Kationen, erzielt, ebenso wird auch Wasser, das in einem Kreislauf überschüssig sein kann, in den anderen Kreislauf zurückgeführt ohne dabei eine zu starke Vermischung von Produktgasen, wie Sauerstoff und Wasserstoff bzw. auch Kohlenmonoxid in einem gemeinsamen Sammelbehälter zu erzeugen.

In einer besonderen Ausgestaltungsform der Erfindung ist der Nebenvolumenstrom derart ausgelegt, dass er mindestens 0,01 % maximal 10 %, bevorzugt zwischen 0,1 % und 1 % des größeren der beiden Hauptvolumenströme also entweder des Volumenstroms des Kathodenkreislaufes oder des Anodenkreislaufes aufweist. Dabei ist anzumerken, dass unter dem Begriff Nebenvolumenstrom, sowohl bezüglich des Verfahrens als auch bezüglich der Elektrolyseanordnung, ein Strom von Molekülen und Ionen verstanden wird. Der Nebenvolumenstrom kann dabei in entsprechenden Rohrleitungen, Schläuchen oder auch Rinnen, in Form eines Stroms des Elektrolyten, insbesondere wässriger Basis mit darin enthaltendem Leitsalz bzw. den entsprechenden Ionen, erfolgen. Andererseits kann er auch in Form einer Diffusion durch eine Membran erfolgen. Somit wird unter dem Begriff Fördervorrichtung für einen Nebenvolumenstrom jegliche Vorrichtung verstanden, die dazu geeignet ist, den genannten Strom an Molekülen und Ionen bereitzustellen. Dazu gehört einerseits insbesondere eine entsprechende Pumpe, aber auch eine entsprechende Leitung, bzw. Rinne, die auf der Basis von Druckunterschieden oder Schwerkraft den Nebenvolumenstrom erzeugt. Ferner gehört unter den Begriff Fördervorrichtung auch eine Membran, die bewirkt, dass Ionen von einem Kreislauf in den anderen Kreislauf übergeführt bzw. zurückgeführt werden.

35

Ferner ist es zweckmäßig, dass im Kathodenkreislauf und/oder im Anodenkreislauf ein Gasabscheidebehälter vorgesehen ist und eine Verbindungsleitung von zumindest einem der Gasab-

scheidebehälter zu einer Eduktzuführvorrichtung vorgesehen ist. Hierdurch kann Anodengas und/oder Kathodengas, das wiederum prozessbedingt ein Eduktgas darstellen kann, dem eigentlich Elektrolyseprozess wieder zugeführt werden. Dies beeinflusst die Wirtschaftlichkeit des Prozesses positiv.

Weitere Ausgestaltungsformen und weitere Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Zeichnungen. Diese stellen keine Einschränkung der Erfindung dar, da sie lediglich vorteilhafte Ausgestaltungsformen beschreiben. Dabei zeigen:

Figur 1 Elektrolyseuranordnung mit einem Nebenvolumenstrom zwischen Anodenkreislauf und Kathodenkreislauf,

Figur 2 Elektrolyseuranordnung wie in Figur 1 mit zusätzlichen Abscheidebehältern,

Figur 3 eine Elektrolyseuranordnung mit zwei Möglichkeiten zur Darstellung von Vorrichtungen für einen Nebenvolumenstrom mit zwei Sammelbehältern,

Figur 4 eine Elektrolyseuranordnung mit zwei Möglichkeiten zur Darstellung von Vorrichtungen für einen Nebenvolumenstrom,

Figur 5 eine schematische Darstellung einer Elektrolyseuranordnung, wobei zwei Sammelbehälter im Vordergrund stehen und

Figur 6 ein Membranmodul.

In Figur 1 ist eine Elektrolyseuranordnung 2 schematisch dargestellt, die eine Elektrolysezelle 4 aufweist, in der ein Elektrolyt 5 angeordnet ist. Die Elektrolysezelle 4 weist zwei Elektroden auf, eine Kathode 7, die in diesem Fall in Form einer gasdurchlässigen Elektrode ausgestaltet ist und eine Anode 6. Die beiden Elektroden, nämlich die Anode 6 und die Kathode 7, grenzen jeweils an einen Elektrodenraum an, wobei man unter einem Elektrodenraum 8 für die Anode 6 und

einem Elektrodenraum 9 für die Kathode 7 unterscheidet. Beide Elektrodenräume 8, 9 sind durch eine Membran 10 voneinander getrennt. In den Elektrodenräumen befindet sich der Elektrolyt 5, den man je nach Aufenthaltsort in der Elektrolysezelle 4 als Anolyt 38 bezeichnet, wenn er in dem Elektrodenraum 8 der Anode 6 vorliegt und den man als Katholyt 40 bezeichnet, wenn er in dem Elektrodenraum 9 der Kathode 7 vorliegt.

Der Elektrolyt 5 bzw. 38 und 40 befindet sich in den Elektrodenräumen 8 und 9 nicht stationär, sondern er befindet sich in einem Kreislauf 14, 15. Hierzu sind Fördervorrichtungen 12 und 13 vorgesehen, die jeweils für einen Anodenkreislauf 14 bzw. einen Kathodenkreislauf 15 den entsprechenden Volumenstrom an Elektrolyt 5 bzw. 38 und 40 bereitstellen. Hierbei wird der Elektrolyt 5 entlang des jeweiligen Kreislaufes 14 (Anodenkreislauf) und 15 (Kathodenkreislauf) bewegt. Betrachtet man nun exemplarisch den Kathodenkreislauf 15, so wird der Katholyt 40 von dem Elektrodenraum 9 der Kathode 7 über die mit dem Bezugszeichnung 15 versehene Leitung durch die Fördervorrichtung 13 gepumpt.

Ferner existiert in der Elektrolyseuranordnung eine Eduktzuführung 42, durch die ein Edukt, beispielsweise Kohlendioxid, in die Elektrolysezelle 4 eingebracht wird und eine Produktableitung 44. Während der Elektrolyse, bei der an der Kathode 7 und an der Anode 6 elektrischer Strom anliegt, wird in diesem Beispiel das Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid reduziert, das über die Produktableitung 44 aus der Elektrolysezelle 4 wieder herausgelangt. Während dieser Elektrolyse wandern durch die Membran 10, die in dieser Ausgestaltungsform in Form einer kationenpermeablen Membran vorliegt, sowohl Protonen, als auch die Kationen eines in dem Elektrolyten 5 gelösten Leitsalzes, beispielsweise Kalium. Dies führt dazu, dass der Anolyt 38 und der Katholyt 40 mit zunehmender Elektrolysetätigkeit unterschiedliche Konzentrationen an Kationen, insbesondere Kationen des Leitsalzes, aufweisen. Bis zu einem gewissen Grad von etwa 2% Unterschied kann dies toleriert werden, ab einem bestimmten Konzentrationsunterschied sind

die Wirtschaftlichkeit und die Rentabilität des Elektrolyseprozesses nicht mehr gewährleistet. Aus diesem Grund ist es zweckmäßig, einen stetigen Austausch zwischen dem Anolyt 38 und dem Katholyt 40 vorzunehmen. Gemäß des Standes der Technik wird in einer einfachsten Form ein einzelner Sammelbehälter verwendet, der sowohl Bestandteil des Kreislaufes 14, dem Anodenkreislauf und dem Kathodenkreislauf 15, ist. In einem gemeinsamen Sammelbehälter, der hier nicht dargestellt ist, erfolgt ein guter Konzentrationsausgleich und eine vollständige Durchmischung des in der Elektrolysezelle an- bzw. abgereicherten Elektrolyten 5. Es werden jedoch auch Produktgase, insbesondere Wasserstoff in dem Kathodenkreislauf 15 und Sauerstoff aus dem Anodenkreislauf 14, in diesem hier nicht dargestellten gemeinsamen Sammelbehälter überführt. Dies kann zu einem explosiven Gemisch führen, außerdem werden Produktgase, wie Kohlemonoxid, die ebenfalls in geringen Mengen in dem gemeinsamen Sammelbehälter vorliegen, durch die Gase Sauerstoff und Wasserstoff kontaminiert.

Zur Lösung dieser Problemstellung ist vorgesehen, dass ein Nebenvolumenstrom 20 erfolgt, der über eine Nebenvolumenstromvorrichtung 18 erfolgt. Durch den Nebenvolumenstrom erfolgt ein Konzentrationsaustausch zwischen dem Anodenkreislauf und dem Kathodenkreislauf bzw. umgekehrt. In welche Richtung der Nebenvolumenstrom verläuft, hängt von der jeweiligen Prozessführung ab. Der Nebenvolumenstrom beträgt dabei bevorzugt maximal 10 % der Elektrolytvolumenströme im Kathodenkreislauf 15 oder im Anodenkreislauf 14. Minimal beträgt der Nebenvolumenstrom 0,01 % des Elektrolytvolumenstroms, insbesondere liegt das Intervall, in dem sich der Nebenvolumenstrom 20 bewegt zwischen 0,1 % und 1 % der Elektrolytvolumenströme. Sind die beiden Elektrolytvolumenströme unterschiedlich groß, so wird der größere der beiden Elektrolytvolumenströme als Referenz für den Nebenvolumenstrom herangezogen.

Es ist dabei zweckmäßig, dass im stationären Betrieb der pH-Wert des Anolyt zwischen 4 und 5 liegt und der pH-Wert des Katholyt zwischen 7 und 9 liegt.

5 In Figur 2 ist eine analoge Ausgestaltung der Vorrichtung gemäß Figur 1 gegeben, wobei sowohl im Kathodenkreislauf 15 als auch im Anodenkreislauf 14 jeweils ein Abscheidebehälter 53, 55 vorgesehen ist, in dem jeweils gasförmige Bestandteile des Elektrolyten abgetrennt werden können. Im Falle des Abscheidebehälters 53 kann beispielsweise abgeschiedenes Kohlendioxid der Edukt-Zuführvorrichtung 42 wieder zugeführt werden.

In Figur 3 ist vorgesehen, dass der Kathodenkreislauf 15 einen Sammelbehälter 23 aufweist, in dem der Katholyt 40 gefördert wird und dass der Anodenkreislauf 14 einen Sammelbehälter 22 aufweist, in dem der Anolyt 38 gebracht wird. Beide Sammelbehälter 23 und 22 sind grundsätzlich voneinander getrennt, sie weisen ebenfalls, jedoch in einer anderen Ausgestaltungsform eine Vorrichtung 18 auf, die zur Erzeugung eines Nebenvolumenstroms 20 dient. Diese Vorrichtung 18 ist in Figur 3 sehr schematisch dargestellt, sie kann beispielsweise in Form einer Überlaufrinne ausgestaltet sein, bei der eine geringe Menge, durch eine definierte Steigung bzw. ein definiertes Gefälle von einem Behälter in den anderen Sammelbehälter gelangen kann. Es kann auch durch eine entsprechende, hier nicht dargestellte Rohrleitung bzw. einen entsprechenden Schlauch, ein Nebenvolumenstrom 20 zwischen den Behältern 22 und 23 hervorgerufen werden, der beispielsweise durch die Schwerkraft oder auch einen Druckunterschied bewirkt wird.

30

In Figur 5 ist eine Vorrichtung 18 zur Erzeugung des Nebenvolumenstroms 20 dargestellt, die in Form von Rohrleitungen erfolgt, in die eine Pumpe 30 integriert ist. Dabei kann es gemäß Figur 5 auch zweckmäßig sein, um einen Konzentrationsausgleich zwischen dem Anolyt 38 und dem Katholyt 40 in Hinblick der Anionen, zu gewährleisten, dass ein zweiter Nebenvolumenstrom 26 vorgesehen ist, der durch eine zweite Fördervorrichtung 24 beispielsweise in der Pumpvorrichtung 30 gemäß Figur

35

5 erzeugt wird. Dabei ist es auch zweckmäßig, dass die beiden Teilbehälter 22, 23 Rührvorrichtungen 27 enthalten, die eine gleichmäßige Durchmischung des Elektrolyten 38, 40 in den jeweiligen Behältern 22 und 23 gewährleisten. Es ist selbstverständlich ebenfalls möglich eine gute Vermischung innerhalb
5 der Teilbehälter ohne aktive Rührvorrichtungen zu erzielen, z. B. durch eine geeignete Strömungsführung.

10 Wird als Membran 10 eine kationenpermeable Membran angewandt, wandern besonders viel Kationen aus dem Leitsalz von der Anodenseite, also vom Anolyt 38, der im Elektrodenraum 8 der Anode 6 vorliegt, durch die Membran 10 in den Elektrodenraum 9 der Kathode 7. Gemeinsam mit den Kationen wandert auch Wasser sogenannter Drag-Wasser, durch die Membran, sodass ein
15 Ausgleich insbesondere vom Kathodenkreislauf 15 in den Anodenkreislauf 14 notwendig ist. Somit erfolgt in diesem Fall, bei Einsatz einer kationenpermeablen Membran der erste Nebenvolumenstrom vom Kationenkreislauf 15 in den Anodenkreislauf 14. Dieser erfolgt bevorzugt zwischen dem Sammelbehälter 23
20 des Kathodenkreislaufes 15 und dem Sammelbehälter 22 des Anodenkreislaufes 14 und zwar in der beschriebenen Richtung. Der zweite Nebenvolumenstrom dient dann zum Ausgleich von Anionen, die zwischen dem Behälter 22 und dem Behälter 23 über den zweiten Nebenvolumenstrom 26 erfolgen.

25

Eine weitere Möglichkeit, einen Nebenvolumenstrom zu erzeugen, besteht in Form eines Membranmoduls 28, in dem eine Membran 29 angeordnet ist (vgl. Figur 3 und 4). Sowohl der Kathodenkreislauf 15 als auch der Anodenkreislauf 14 durchlaufen dieses Membranmodul 28 gemäß Figur 3. Dabei weist das
30 Membranmodul 28 neben der Membran 29 zwei Modulkammern auf, eine erste Modulkammer 46, durch die der Anodenkreislauf 14 verläuft und eine zweite Modulkammer 47, durch die der Kathodenkreislauf 15 erfolgt. In der Modulkammer 47 befindet sich
35 somit der Katholyt 40 und in der Modulkammer 46 befindet sich der Anolyt 38. Die Membran 29 stellt dabei eine Austauschfläche für die gelösten Ionen in den Elektrolyten 38 und 40 zur Verfügung und zwar für Kationen und für Anionen. Für diese

Aufgabe sind poröse Membranen, die möglichst dünn sind, besonders gut geeignet. Diese bringen einen relativ geringen Transportwiderstand auf, sodass verhältnismäßig kleine Membranflächen ausreichend sind. Der Transport in porösen Membranen (Permeation) wird durch zwei unterschiedliche Mechanismen verursacht, einen von außen erzwungenen Transport durch Poren, also ein rein konvektiver Transport, oder ein Transport aufgrund von Diffusion einer gelösten Komponente. Der Transportmechanismus der Ionen durch die poröse Membran entspricht der Diffusion, welche ohne Energieverbrauch abläuft. Das sogenannte Drag-Wasser lässt sich auch prinzipiell per Konvektion durch die Membran durch Anlegen eines kleinen Differenzdruckes drücken.

Die nötige Größe der porösen Membran 29 lässt sich über den maximal zu erwartenden Stoffmengenstrom an Kationen innerhalb der Elektrolysezelle ermitteln, indem man gleichzeitig eine maximal tolerierbare Konzentrationsdifferenz zwischen Anolyt 38 und Katholyt 40 (beispielsweise 0,2 mol/L) festlegt. Mit Hilfe von bekannten Durchtrittskoeffizienten lässt sich abschätzen, dass bei der Verwendung von dünnen porösen Membranen 29, das Membranmodul 28 deutlich kleiner ausgestaltet sein kann, als die dafür vorgesehene Fläche in der Elektrolysezelle 4 bzw. die darin aufgespannte Membran 10. Die gesamte Membranfläche der Membran 29 ist kleiner als die gesamte Elektrolysezellfläche der Membran 10, sie beträgt jedoch mindestens ein Hundertstel von der Membranfläche der Membran 10. Besonders vorteilhaft ist ein Verhältnis von 1:20 zwischen Membran 29 und Membran 10 bis zu 1:5 zwischen Membran 29 und Membran 10.

Durch die poröse Membran 29 kann prinzipiell auch Wasser transportiert werden, indem ein geringer Differenzdruck innerhalb des Membranmoduls 28 vorherrscht. Dieser ist bevorzugt kleiner als 100 mbar.

Durch die gesamte beschriebene Anordnung kann eine Quervermischung, der während der Kohlendioxidelektrolyse der Elektro-

lysezelle 4 entstehenden Gase, vermieden werden, wodurch eine aufwendige Aufbereitung des Elektrolyten 5 oder der entstehenden Gase entfällt. Beispielsweise enthält somit der Katholyt 40 keinen Sauerstoff, der das Katholytproduktgas verunreinigt. Zusätzlich geht praktisch weder Produktgas (beispielsweise Kohlenmonoxid, Methan oder Wasserstoff) noch Eduktgas wie Kohlendioxid über den Anolyten 38 verloren.

Durch Verwendung zweier getrennter Elektrolysekreisläufe nämlich des Anodenkreislaufs 14 und des Kathodenkreislaufs 15 lässt sich ein gewisses Auseinanderdriften der Zusammensetzungen und somit auch der pH-Werte von Anolyt 38 und Katholyt 40 nicht vermeiden. Desweiteren gelangt Drag-Wasser aus dem Anolyt 38 in den Katholyt 40. Eine konventionelle Aufbereitung wäre mit einem hohen energetischen Aufwand z.B. durch thermische Entgasung oder Vakuumentgasung verbunden. Alternativ kann dem Prozess auch ein Additiv zugesetzt werden, das ungewünschte Gase chemisch bindet. Allerdings ist der Einsatz eines Additivs mit Kosten verbunden. Desweiteren ist nicht absehbar in wie weit mögliche Additive den elektrochemischen Prozess beeinflussen. Die katalytische Entfernung unerwünschter Gase ist ebenfalls mit einem hohen energetischen Aufwand verbunden. Somit zeigt die beschriebene Anordnung eine einfache technische Lösung, einen entsprechenden Ausgleich an Ionen und Wasser zwischen dem Anodenkreislauf 14 und dem Kathodenkreislauf 15, zu gewährleisten.

Patentansprüche

1. Elektrolyseuranordnung (2) mit mindestens einer Elektrolysezelle (4), die zwei Elektroden (6, 7), nämlich eine
5 Anode (6) und eine Kathode (7) umfasst, wobei jede der beiden Elektroden (6, 7) mit einem Elektrodenraum (8, 9) zur Befüllung mit einem flüssigen Elektrolyten (5) in Kontakt steht, wobei die beiden Elektrodenräume (8, 9) durch eine Membran (10) getrennt sind und wobei für beide
10 Elektroden (6, 7) eine Fördervorrichtung (12, 13) zur Beförderung des Elektrolyten (5) in jeweils einem Kreislauf (14, 15), einem Kathodenkreislauf (15) und einem Anodenkreislauf (14), durch den Elektrodenraum (8, 9) vorgesehen ist, dadurch gekennzeichnet, dass außerhalb der
15 Elektrolysezelle (4) eine Vorrichtung (18) zur Förderung eines Nebenvolumenstroms (20) zwischen dem Kathodenkreislauf (15) und dem Anodenkreislauf (14) vorgesehen ist.
2. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Kathodenkreislauf und der Anodenkreislauf jeweils einen Sammelbehälter (22, 23) aufweist.
20
3. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein erster Nebenvolumenstrom zwischen einem ersten Sammelbehälter (22, 23) und dem zweiten Sammelbehälter (22, 23) erfolgt.
25
4. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine zweite Fördervorrichtung (24) zur Erzeugung eines zweiten Nebenvolumenstroms (26) zwischen den beiden Kreisläufen (14, 15) vorgesehen ist, der in entgegengesetzter Richtung zum ersten Nebenvolumenstrom (20) erfolgt.
30
- 35 5. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Fördervorrichtung (24) zur Erzeugung des zweiten Nebenvolumenstroms (26) in Form eines Membranmoduls (28) ausgestaltet ist.

6. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl der Kathodenkreislauf (15) als auch der Anodenkreislauf (14) das Membranmodul (28) durchlaufen.
5
7. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bewirkung des zweiten Nebenvolumenstroms (26) eine Pumpvorrichtung (30) zwischen den Sammelbehältern (22, 23) vorgesehen ist.
10
8. Elektrolyseuranordnung nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bewirkung des ersten Teilvolumenstroms (20) ein Überlauf (32) oder eine Pumpvorrichtung (34) zwischen den beiden Sammelbehältern (22,23) vorgesehen ist.
15
9. Elektrolyseuranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Membran (10) zwischen den Elektrodenräumen (8, 9) eine Kationenpermeable Membran ist.
20
10. Elektrolyseuranordnung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Nebenvolumenstrom (20) vom Kathodenkreislauf (15) zum Anodenkreislauf (14) erfolgt.
25
11. Elektrolyseuranordnung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass im Kathodenkreislauf (15) und/oder im Anodenkreislauf (14) ein Gasabscheidebehälter (53, 55) vorgesehen ist und eine Verbindungsleitung (54) von einem der Gasabscheidebehälter zu einer Eduktzuführvorrichtung (42) vorgesehen ist.
30
12. Verfahren zum Betreiben eines Elektrolyseurs mit mindestens einer Elektrolysezelle (4), die wiederum zwei Elektroden (6, 7) aufweist, eine Anode (6) und eine Kathode (7), wobei jede Elektrode (6, 7) einen Elektrodenraum (8, 9) aufweist, durch den jeweils in einem Hauptvolumenstrom
35

ein flüssiger Elektrolyt (5) mit einem darin gelösten Leitsalz in jeweils einem Förderkreislauf (14, 15), in einem Kathodenkreislauf (15) und einem Anodenkreislauf (14), gefördert wird und wobei die beiden Elektrodenräume (8, 9) und somit die darin enthaltenen Elektrolyte (5) durch eine Membran (10) getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Nebenvolumenstrom (20) Elektrolyt (5) von einem Kreislauf (14, 15) in einen zweiten Kreislauf (14, 15) gefördert wird.

5

10

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Nebenvolumenstrom mindestens 0,01 und höchstens 10 % des größeren der beiden Hauptvolumenströme beträgt.

15

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Nebenvolumenstrom mindestens 0,1 und höchstens 1 % des größeren der beiden Hauptvolumenströme beträgt.

20

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in jedem der beiden Kreisläufe (14, 15) ein Sammelbehälter (22, 23) vorgesehen ist und der Elektrolyt im Nebenvolumenstrom (20) von einem ersten Sammelbehälter (22, 23) in einen zweiten Sammelbehälter (22, 23) befördert wird.

25

FIG 1

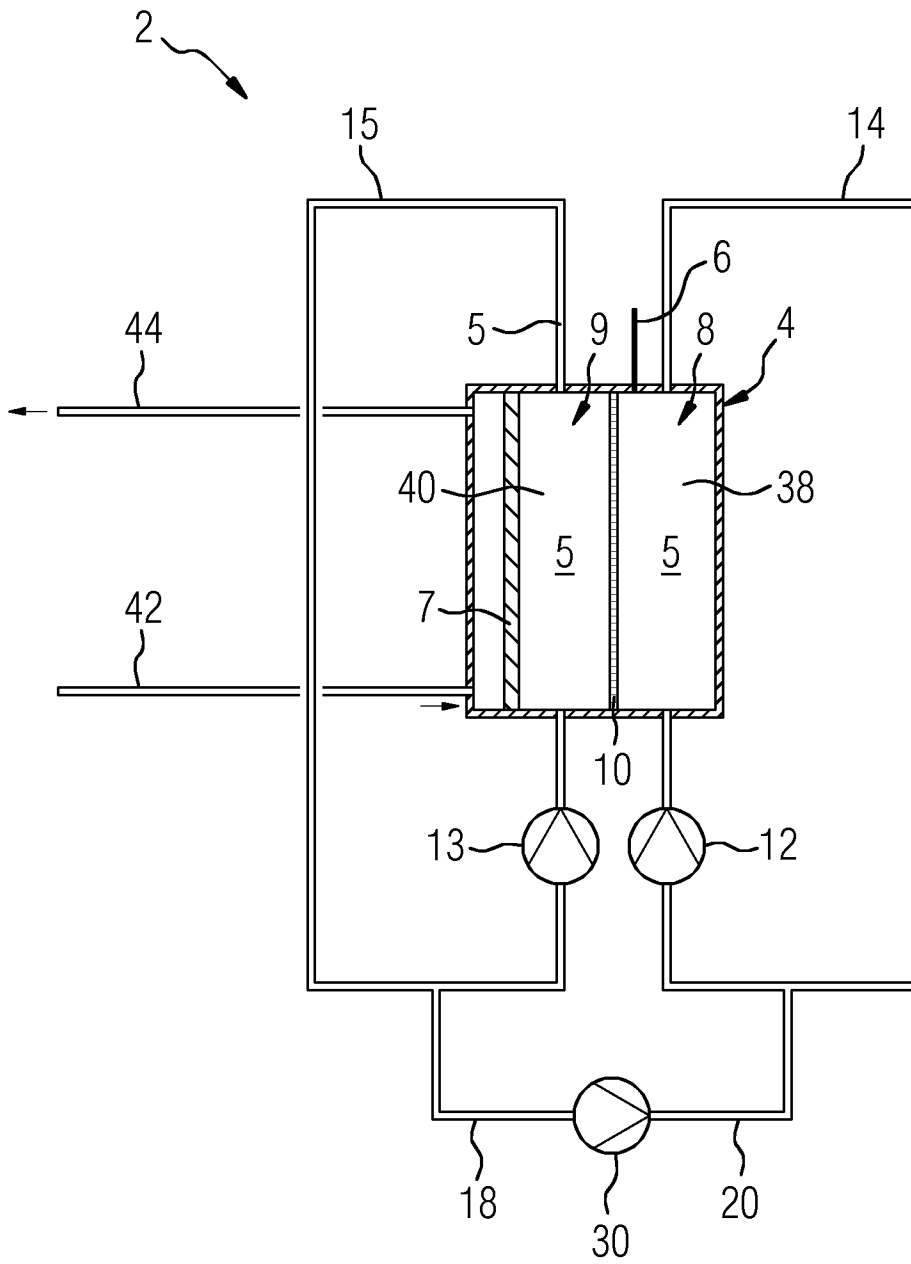


FIG 2

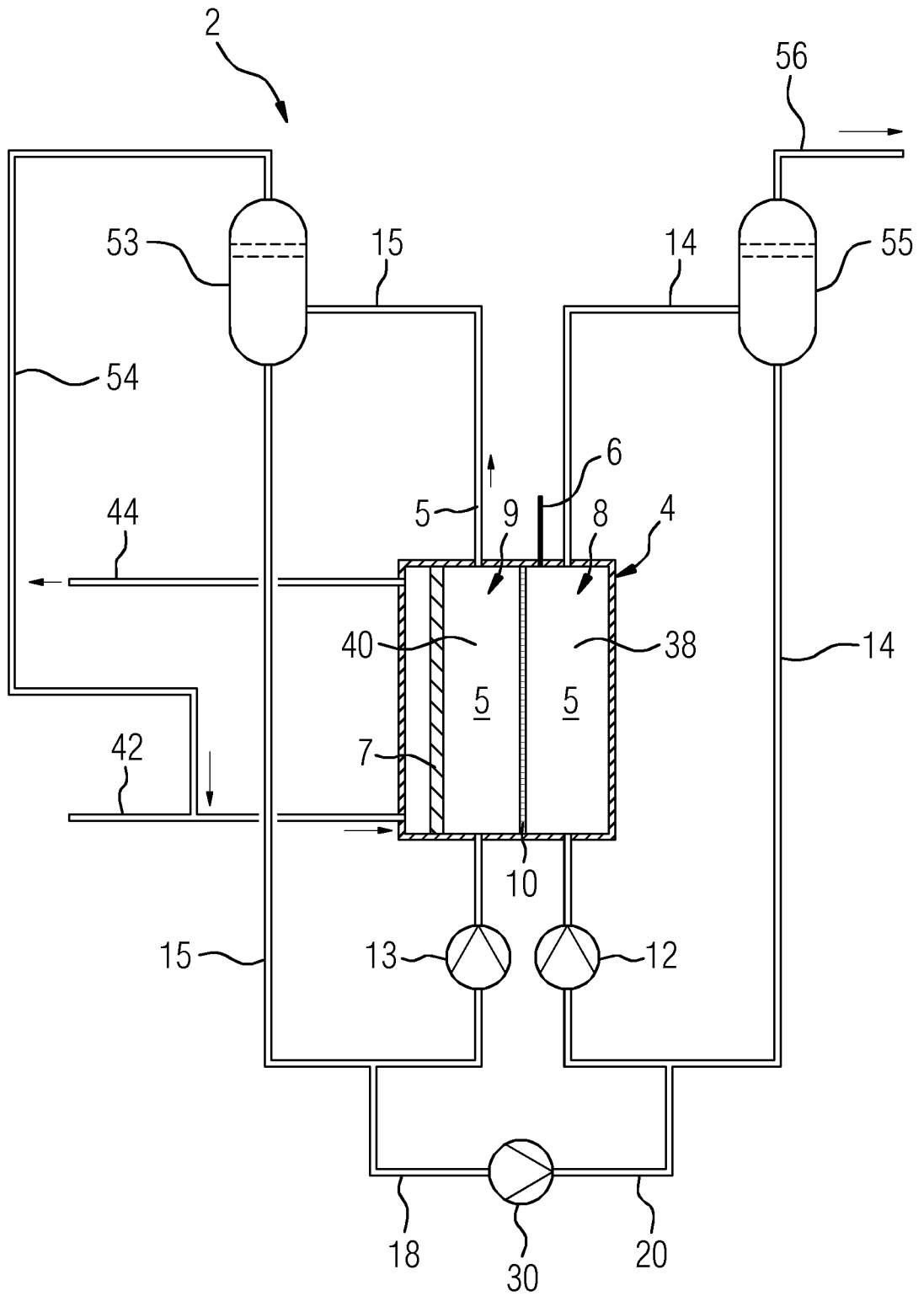


FIG 3

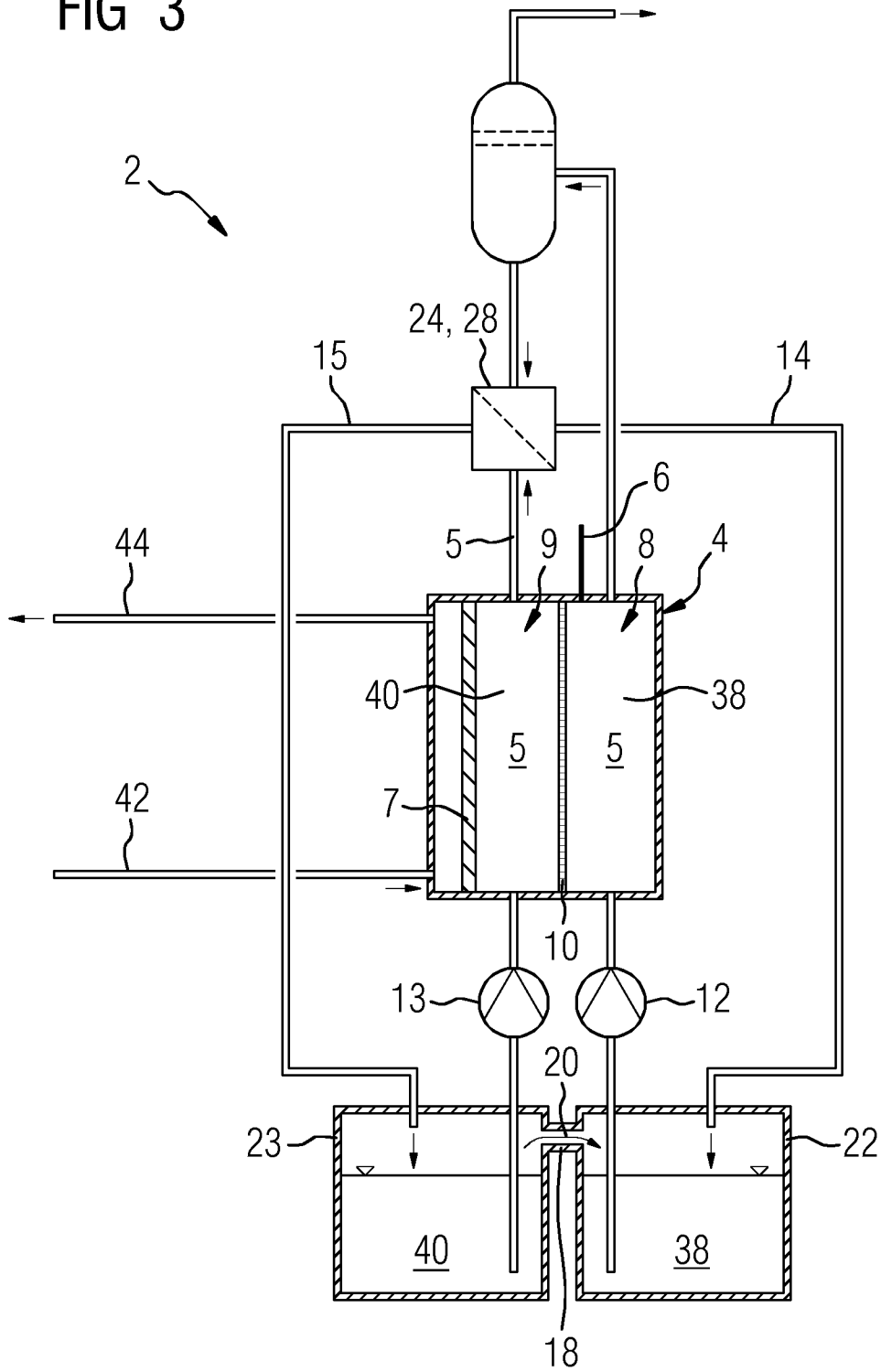


FIG 5

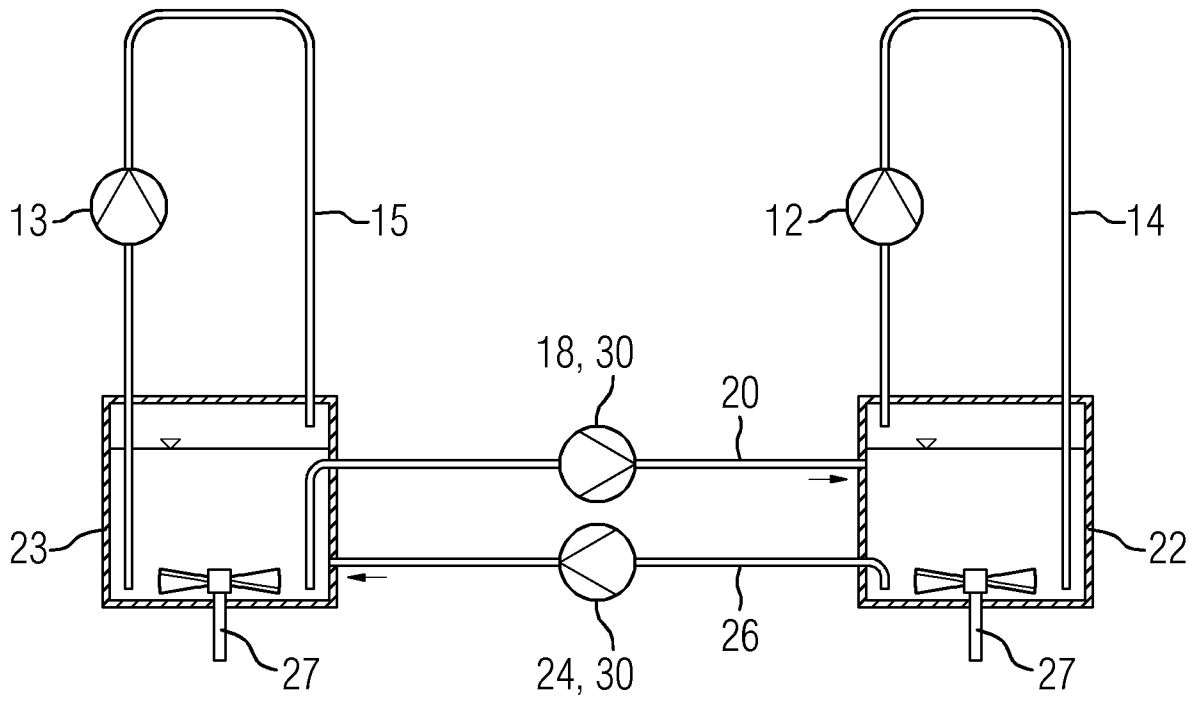
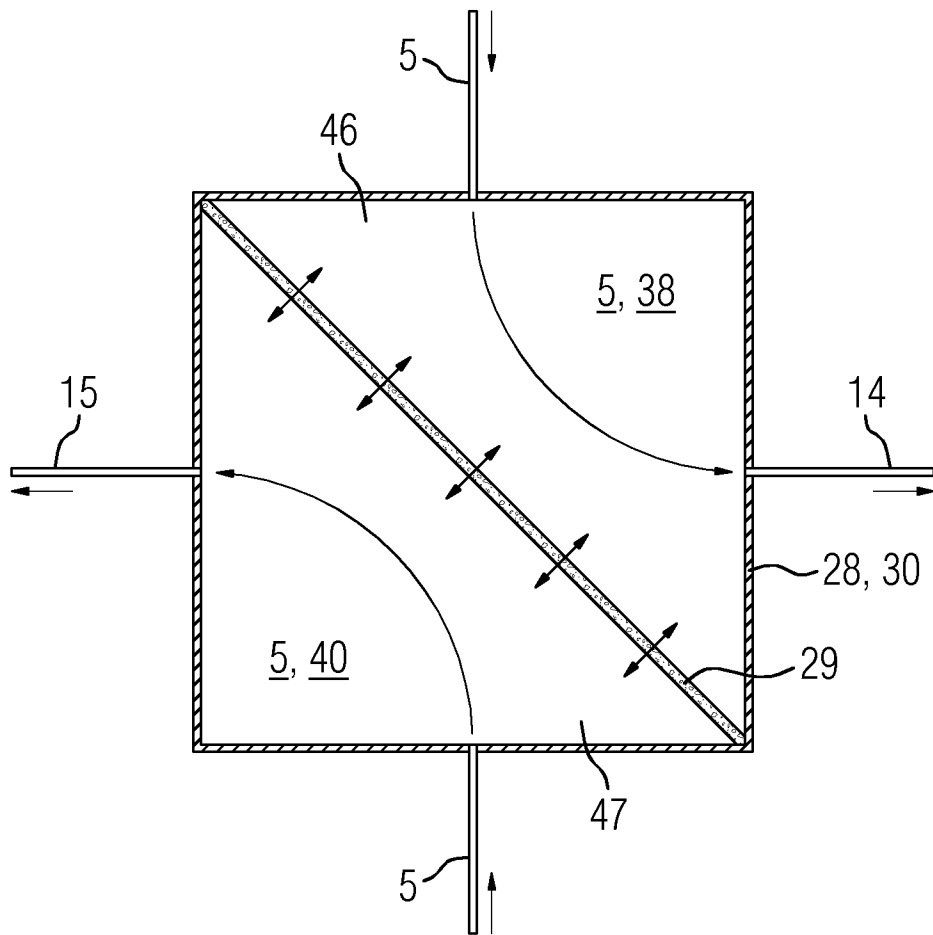


FIG 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2018/074697

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C25B 9/08</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/00</i> (2006.01)i; <i>C25B 1/04</i> (2006.01)i 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; C02F 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 A	DE 102016202840 A1 (SIEMENS AG [DE]) 24 August 2017 (2017-08-24) paragraphs [0010] - [0013], [0021] - [0042]; figures 1,3	1-3,8-13 4-7,14,15
X A	DE 102015003911 A1 (EILENBURGER ELEKTROLYSE- UND UMWELTTECHNIK GMBH [DE]) 29 September 2016 (2016-09-29) paragraphs [0019], [0024] - [0031], [0035] - [0040]; figures 3, 4; example 2	1-3,8-10,12,15 4-7,11,13,14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 08 November 2018		Date of mailing of the international search report 19 November 2018
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Tsipouridis, P Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2018/074697

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
DE 102016202840 A1	24 August 2017	AU 2017224279 A1	02 August 2018
		CN 108699709 A	23 October 2018
		DE 102016202840 A1	24 August 2017
		EP 3384069 A1	10 October 2018
		WO 2017144395 A1	31 August 2017
<hr/>			
DE 102015003911 A1	29 September 2016	NONE	
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074697

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25B9/08 C25B1/00 C25B1/04 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C25B C02F		
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	DE 10 2016 202840 A1 (SIEMENS AG [DE]) 24. August 2017 (2017-08-24)	1-3,8-13
A	Absätze [0010] - [0013], [0021] - [0042]; Abbildungen 1,3	4-7,14, 15
X	DE 10 2015 003911 A1 (EILENBURGER ELEKTROLYSE- UND UMWELTECHNIK GMBH [DE]) 29. September 2016 (2016-09-29)	1-3, 8-10,12, 15
A	Absätze [0019], [0024] - [0031], [0035] - [0040]; Abbildungen 3, 4; Beispiel 2	4-7,11, 13,14
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 8. November 2018		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 19/11/2018
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 Tsipouridis, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2018/074697

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102016202840 A1	24-08-2017	AU 2017224279 A1	02-08-2018
		CN 108699709 A	23-10-2018
		DE 102016202840 A1	24-08-2017
		EP 3384069 A1	10-10-2018
		WO 2017144395 A1	31-08-2017

DE 102015003911 A1	29-09-2016	KEINE	
