

(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
16. Juli 2020 (16.07.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/143970 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C25B 3/04 (2006.01) C25B 15/02 (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/084333

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Dezember 2019 (10.12.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2019 200 238.2
10. Januar 2019 (10.01.2019) DE

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

(72) Erfinder: HARTMANN, David; Heerfleckenstr. 40,
91056 Erlangen (DE). KRAUSE, Ralf; Liegnitzer Straße 6,
91074 Herzogenaurach (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: ELECTROLYSIS METHOD FOR CARBON DIOXIDE REDUCTION

(54) Bezeichnung: ELEKTROLYSEVERFAHREN ZUR KOHLENSTOFFDIOXID-REDUKTION

(57) Abstract: The invention relates to a method for carbon dioxide reduction by means of an electrolyzer. Repeated regeneration phases with simultaneously applied protective potential U_p and flushing with electrolyte help to counteract salination and thus the rate of reaction of the carbon dioxide to the desired product gas, particularly carbon monoxide, is maintained.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Reduktion mittels eines Elektrolyseurs, in dem durch wiederkehrende Regenerationsphasen unter angelegtem Schutzpotential U_p und Elektrolytspülung einer Versalzung entgegengewirkt und somit die Umsatzrate des Kohlenstoffdioxids zum gewünschten Produktgas, insbesondere Kohlenstoffmonoxid aufrechterhalten wird.



WO 2020/143970 A1

Beschreibung

Elektrolyseverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Reduktion

5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Kohlenstoffdioxid-Reduktion mittels eines Elektrolyseurs mit einer Anode in einem Anodenraum sowie einer Gas-Diffusions-Kathode in einem Kathodenraum, welcher ausgestaltet ist, ein Elektrolyseedukt mit Kohlenstoffdioxid aufzunehmen und an der Kathode
10 vorbeizuführen.

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 zwar nur schwierig zu wiederverwertbaren Produkten umgewandelt werden, was aber dennoch
25 mittlerweile über die elektrochemische Reduktion des Kohlenstoffdioxids erfolgt. Unter Zufuhr von elektrischer Energie wird Kohlenstoffdioxid in ein energetisch höherwertiges Produkt, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Methan oder
30 Ethen umgesetzt, wobei der Focus auf dem Intermediat Kohlenstoffmonoxid liegt.

Bei der Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse wird bevorzugt eine Gasdiffusionselektrode als Kathode verwendet, ähnlich wie bei
35 der Chlor-Alkali-Elektrolyse. Wie in Fig. 9 schematisch im Querschnitt dargestellt, entsteht so eine Drei-Phasen-Grenze zwischen dem flüssigen Elektrolyten, dem gasförmigen Kohlenstoffdioxid, bzw. kohlenstoffdioxidhaltigen Eduktgasstrom und

dem soliden Elektrodenmaterial. Dieses kann beispielsweise Silber-Partikel aufweisen. Der Elektrolysezellenaufbau, wie auch aus der Brennstoffzellentechnik bekannt, umfasst dann wenigstens zwei Elektrolytkompartments, getrennt durch eine
5 Ionentauschermembran, sowie einen kathodenseitigen Gasraum. Als Gegenelektrode kann beispielsweise ein mit Platin oder einem Iridium-Mischoxid beaufschlagtes Blech eingesetzt werden. Für die Kathode als Arbeitselektrode wird bevorzugt eine poröse Gasdiffusionselektrode verwendet. Die Gasdiffusions-
10 elektrode steht auf der einen Seite mit dem flüssigen Elektrolyten in Kontakt, auf der anderen Seite wird sie mit dem kohlenstoffioxidhaltigen Eduktgasstrom versorgt. Die Gasdiffusionselektrode kann dabei verschiedene Metalle und Metallverbindungen enthalten, die bevorzugt in der Gasdiffusions-
15 elektrode immobilisiert vorliegen.

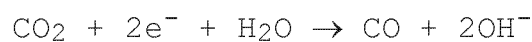
Forschungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass diese eine katalytische Wirkung auf den Reduktionsprozess von Kohlenstoffdioxid haben. Aus der Veröffentlichung Electrochemical
20 CO₂ reduction on metal electrodes von Y. Hori, veröffentlicht in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89-189, sind Faraday Effizienzen an unterschiedlichen Metallkathoden zu entnehmen, siehe Tabelle 1. Wird Kohlenstoffdioxid beispielsweise an
25 Silber-, Gold-, Zink-, Palladium- und Galliumkathoden nahezu ausschließlich zu Kohlenmonoxid reduziert, entstehen an einer Kupferkathode, eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte.

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:

In der Tabelle sind Faraday Effizienzen FE [%] von Produkten angegeben, die bei der Kohlenstoffdioxid-Reduktion an verschiedenen Metallelektroden entstehen. Die angegebenen Werte gelten für eine 0,1 M Kaliumhydrogencarbonatlösung als Elektrolyten.

- Die elektrochemische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid (CO₂) an Silberelektroden erfolgt nach den folgenden Gleichungen an der Kathode:



- Und mit der Gegenreaktion an der Anode:



- Dass die beschriebene Kathodenreaktion abläuft, anstelle der Elektrolyse von Wasser H₂O, dass Kohlenstoffmonoxid CO erzeugt wird, anstelle von Wasserstoffgas H₂, liegt an geeigne-

ten Katalysatoren sowie weiteren Voraussetzungen wie dem ausreichenden Vorhandensein von CO_2 , genügend aktiver Kathodenoberfläche sowie ausreichenden Stofftransportraten von Edukten sowie Produkten.

5

Eine Gasdiffusionselektrode besteht aus dem Katalysatormaterial und einer Trägermatrix sowie Stoffen zur mechanischen Stabilisierung etwa einem Trägergitter. Zusätzlich können Hilfsstoffe zur Einstellung der Porosität und Hydrophobizität

10 enthalten sein.

Als Betriebsverfahren kann die poröse Elektrode auf der Gasseite mit Gas hinterströmt werden, so dass das Produktgas ebenfalls gasseitig die Elektrolysezelle wieder verlässt.

15 Dieses Verfahren wird Flow-by-Betrieb genannt. Alternativ kann das Gas durch die Elektrode zur Elektrolytseite hindurchgedrückt werden, was als Flow-through-Betrieb bekannt ist.

20 Bisher bekannte Elektrolyseverfahren zur Kohlenstoffdioxidreduktion, bei denen eine Gasdiffusionselektrode als Arbeitselektrode zum Einsatz kommt haben den Nachteil, dass während des Elektrolysebetriebes die Stofftransportwege durch die Poren der Gasdiffusionselektrode durch ausgefallene abgelagerte

25 Salze bzw. lösliche Elektrolytbestandteile zunehmend zugesetzt werden. Diese Versalzung bedeutet zum einen eine zeitliche Begrenzung des elektrochemischen Prozesses, zum anderen eine kontinuierliche Veränderung der Zusammensetzung der Elektrolyseprodukte, da mit sinkender Anzahl der erreichbaren

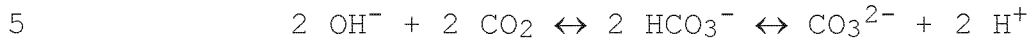
30 katalytischen Zentren der Gasdiffusionselektrode die Wasserelektrolyse ansteigt.

Bei HCO_3^- basierten Elektrolyten etwa, z.B. bei der Verwendung von KHCO_3 als Leitsalz, können Karbonate in den Poren

35 der Gasdiffusionselektrode ausfallen, wie in Fig. 9 schematisch dargestellt. Kathodenseitig beobachtet man neben der Hauptreaktion mit der Reduktion des Kohlenstoffdioxids



noch die Nebenreaktion



Die Kationen K^+ werden hierbei zur Ladungskompensation in die Poren gezogen. Salzablagerungen neigen somit vermehrt in stromtragenden Poren aufzutreten. Nehmen die Salzablagerungen
10 überhand, gelangt das umzusetzende Gas nicht mehr in ausreichender Menge an alle katalytischen Zentren. Die Gasdiffusionselektrode funktioniert nicht mehr mit der potentiell möglichen Umsatzrate und ein Teil des eingesetzten Stromes betreibt Wasserelektrolyse mit Wasserstoff als Hauptprodukt.
15 Das größte Problem besteht jedoch in der zeitlich durch die Versalzung begrenzten Nutzungsdauer des elektrochemischen Prozesses. Je höher dabei die Molarität der eingesetzten Salzkonzentration ist, desto stärker fällt das Problem einer Versalzung ins Gewicht.

20 Die Versalzung kann außerdem irreversible Degradationsprozesse in der Silber-Gasdiffusionselektrode auslösen. Durch die Versalzung wird die Gasdiffusionselektrode mit Kohlenstoffdioxid unterversorgt. Die Unterversorgung führt zu einer erhöhten Bildung von OH^- -Ionen, welche folgende Nebenreaktion begünstigen:
25



30 Diese kann wiederum chemisch schädigende Auswirkungen auf das Trägerpolymer der Silber-Gasdiffusionselektrode haben. Derartige Schädigungen machen sich in einer Abnahme der Faraday-Effizienzen für Kohlenstoffmonoxid bemerkbar. Erhöht sich nun der Versalzungsgrad, wird die Gasdiffusionselektrode zunehmend schlechter mit Kohlenstoffdioxid versorgt und die Ausbildung einer schädigenden OH^- -Ionen-Konzentration tritt immer deutlicher in Erscheinung.
35

Könnte man nun der Versalzung entgegenwirken, könnte man die Gefahr einer schädigenden Akkumulation der irreversiblen OH^- -Ionen vermindern und eine höhere Stabilität des gesamten Elektrolyseprozesses gewährleisten. Ein äußerer Indikator einer zunehmenden OH^- -Konzentration ist wiederum eine einhergehende Zunahme der Wasserstoffrate und damit der Faraday-Effizienz der Wasserstoffbildung. Um die Versalzung zu reduzieren, wurden bereits verschiedene Methoden vorgeschlagen.

Es besteht z.B. die Möglichkeit den Elektrolyten zu verdünnen und die Elektrolyttemperatur zu erhöhen, um die Salzlöslichkeit im Elektrolyten zu verbessern. Eine zu geringe Salzkonzentration des Elektrolyten erhöht jedoch Ohmsche Verluste im Elektrolytraum, was sich wiederum negativ auf die Zellenspannung und somit die Effizienz des Verfahrens auswirkt. Temperaturerhöhungen sind stets abhängig von der Prozessumgebung.

In der DE 10 2016 211 155 A1 wird vorgeschlagen die Gasseite der Gasdiffusionselektrode mit einer zusätzlichen Befeuchtungsvorrichtung zu spülen und so von Elektrolytsalzen zu reinigen. Dabei sind jedoch zusätzliche Komponenten und eine nicht unerhebliche Umgestaltung der Elektrolysezelle erforderlich. Eine Anfeuchtung des zugeführten Gases verringert die Versalzungsneigung, jedoch ohne weitere Verfahrensschritte nur in einem begrenzten Umfang. Es kann weiterhin nicht beliebig Feuchte zugeführt werden, sondern nur maximal bis zur Sättigungsgrenze des Eduktgases.

Weiterhin wurde vorgeschlagen die Versalzung durch Herabsetzen oder eine Umkehr des Differenzdruckes zu lösen. Durch einen geringeren Differenzdruck oder mit Überdruck auf der Elektrolytseite gelangt Elektrolyt in die Poren und löst dort eingelagertes Salz. Dieses erreicht die gasseitige Oberfläche und tritt dort aus den Poren aus. Anschließend wird die gasseitige Oberfläche durch den austretenden Elektrolyten gespült und Salz an der Oberfläche abgewaschen. Nach ausreichender Reinigung wird der Differenzdruck wieder auf den normalen Betriebswert eingestellt. Die Zelle kann nun erneut re-

gular betrieben werden. Auch diese Methode erfordert umfangreiche bauliche Maßnahmen an den Apparaturen mit zusätzlich erforderlichen Komponenten.

5 Folglich stellt es sich als technisch erforderlich dar, eine verbesserte Lösung vorzuschlagen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Insbesondere soll die vorzuschlagende Lösung eine langzeitstabile Kohlenstoffdioxidreduktion ermöglichen.

10

Diese der vorliegenden Erfindung zugrunde liegenden Aufgaben werden durch ein Elektrolyseverfahren gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

15

Beschreibung der Erfindung

20

Das erfindungsgemäße Elektrolyseverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Reduktion zu wenigstens einem Elektrolyseprodukt umfassend Kohlenwasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und/oder Alkohol wird mittels eines Elektrolyseurs vorgenommen, welcher eine Gas-Diffusions-Kathode aufweist. Dabei wird zwischen einer Elektrolysespannung und einer Schutzspannung wiederkehrend abgewechselt. Ein Elektrolytfluss durch die Elektrolysezelle
25 mittels Pumpen wird eingestellt und zumindest kathodenseitig auch während des Regenerationszeitraums aufrechterhalten.

25

30

Ein Regenerationseffekt tritt bereits bei einmaliger Spannungsreduktion auf die Schutzspannung auf. Es kann bei Bedarf oder regelmäßig von der Elektrolysespannung auf die Schutzspannung gewechselt werden. Diese Spannungsreduktion dient dazu, eine Regeneration in den Poren der Gasdiffusionselektrode in Kraft zu setzen. Eine wiederholte Anwendung dieser Art der Regeneration ist möglich, da die Poren nicht irreversibel geschädigt sind, sondern lediglich durch die Elektrolyse bedingt, zeitlich kumulativ versalzen. Der fortwährende Elektrolytfluss hat den Vorteil, dass dieser zur Spülung der Elektrolysezelle dient.

35

Die Schutzspannung liegt technisch sinnvoll zwischen 1,5 V und circa 2.5 V. Die Spannung ist durch diese untere Grenzspannung limitiert, da sonst schadhafte oxidierende Ströme an der Kathode auftreten können. Nach oben hin ist die Schutzspannung durch den erneuten Einsatz von Elektrolyseströmen limitiert. Die Schutzspannung liegt bevorzugt zwischen 1,8 V und 2,2 V. Die Schutzspannung wird abhängig von Kontaktwiderständen, Zellkonfiguration, Elektrolytleitfähigkeiten und ohmschem Widerstand der Zellmembran eingestellt.

Die Schutzspannung beträgt zwischen 1,5V und 2,5V, der Elektrolysezeitraum zwischen 24 Stunden und 1500 Stunden und der Regenerationszeitraum zwischen 1 Stunde und 60 Stunden.

Die Dauer des Elektrolysezeitraums liegt technisch sinnvoll zwischen 24 Stunden und 1500 Stunden, bevorzugt zwischen 170 Stunden und 720 Stunden und die Dauer eines Regenerationszeitraums liegt technisch sinnvoll zwischen 1 Stunde und 48 Stunden, bevorzugt zwischen 2 Stunden und 12 Stunden.

Dieser reversible Regenerationsprozess hat den Vorteil, einer durch die Versalzung bedingte CO₂-Unterversorgung entgegenzuwirken. Durch eine CO₂-Unterversorgung erhöht sich die Konzentration an OH⁻-Ionen. Ein Indikator hierfür ist eine erhöhte Wasserstoff-Konzentration. Wie oben beschrieben kann eine erhöhte Akkumulation von OH⁻-Ionen zu irreversiblen Schädigungen des Trägerpolymers der Silber-GDE führen. Bevor die versalzungsbedingte CO₂-Unterversorgung und die einhergehende Akkumulation von OH⁻-Ionen kritisch werden, wird der Regenerationszyklus gestartet, um der Versalzung entgegenzuwirken und die Poren erneut für eine effiziente CO₂-Versorgung zu regenerieren. Im nachfolgenden Elektrolysezeitraum wird so durch im günstigsten Fall die OH⁻-Ionenrate bzw. die Produktgasrate für die Entstehung von Wasserstoff wieder auf den Ausgangszustand zurückgesetzt. Das Risiko einer irreversiblen Schädigung der Silber-GDE wird so gemindert. Der nächste Elektrolysezeitraum läuft wieder bis, bedingt durch

erneut eintretende Versalzungseffekte, die Schwelle erneut erreicht wird und der Regenerationsprozess erneut gestartet werden muss.

5 Dieses Verfahren hat den Vorteil, dass ohne bauliche Veränderungen des Elektrolyseurs und ohne zusätzliche Apparaturen eine effektive Regeneration versalzter Poren der Gasdiffusions-
10 onselektrode vorgenommen werden kann. Mittels der anlegbaren Schutzspannung kann das Elektroden-Elektrolyt-System, welches die Kathode mit dem im Betrieb in der Elektrolysezelle vor-
15 handenen Elektrolyten darstellt, in einen thermodynamisch stabilen Zustand gehalten werden. Ohne angelegtes Schutzpotential würden die Elektroden, insbesondere die Kathode, durch die Elektrolytlösung angegriffen werden. Der gewählte
20 Betrag des Schutzpotentials ist dabei abhängig von dem Elektrodenmaterial, der Zusammensetzung der Elektrolytlösung und deren pH-Wert sowie der Temperatur. Die Schutzspannung richtet sich demnach insbesondere nach dem Ruhepotential des Kathode-Elektrolyt-Systems, dem sogenannten freien Korrosions-
25 potential. Das freie Korrosionspotential wird in der Regel als OCP bezeichnet, was für Open Circuit Potential steht. Dabei handelt es sich um ein Gleichgewichtspotential, das sich nach dem Eintauchen der Elektrode in den Elektrolyten einstellt. Dieses kann gegen eine Referenzelektrode gemessen
werden.

Beispielsweise liegt der Wert der Schutzspannung U_p wenigstens 0,05 V, insbesondere 0,1 V, bevorzugt 0,25 V unter dem freien Korrosionspotential (OCP), also:

30

$$U_p \leq \text{OCP}(\text{Kathode-Elektrolyt-System}) - 0,05 \text{ V}$$

Der Wert der Schutzspannung U_p kann auch über die messbare Stromdichte I_{ges} festgelegt werden. Beispielsweise wird die
35 Schutzspannung so gewählt, dass die Stromdichte I_{ges} unter -0,1 mA/cm² liegt, insbesondere zwischen -0,1 mA/cm² und -1 mA/cm². Dabei geben die negativen Stromdichtewerte die

Stromrichtung an, nämlich dass an der Kathode das negative Potential anliegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird insbesondere mittels eines Elektrolyseurs ausgeführt, der folgendermaßen aufgebaut ist: Eine Elektrolysezelle zur Kohlenstoffdioxidverwertung, weist eine Anode in einem Anodenraum sowie eine Kathode in einem Kathodenraum, sowie eine Steuereinheit auf. Die Trennung von Anoden- und Kathodenraum durch eine Membran kann in verschiedene Zellanordnungen realisiert werden. In einem Dreikammeraufbau mit poröser Kathode liegt der Anodenraum zwischen Anode und Membran mit einem Elektrolyteinlass und einem Auslass für den Elektrolyten und Sauerstoff oder ein anderes Elektrolysenebenprodukt. Der Kathodenraum zwischen Membran und Kathode weist einen Einlass für den Elektrolyten, einen Auslass für Elektrolyt- und Elektrolyseprodukte auf, wobei das Kohlenstoffdioxid bzw. ein Kohlenstoffdioxidhaltiges Eduktgas in den Gasraum der Gasdiffusionskathode einströmt wird. Eine Gasdiffusionselektrode ist dadurch charakterisiert, dass eine flüssige Komponente, z.B. ein Elektrolyt, sowie eine gasförmige Komponente, z.B. ein Elektrolyseedukt, im Porensystem der Elektrode 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 beziehungsweise an dessen elektrisch zugängiger Oberfläche gleichzeitig vorliegen können.

Dabei ist der Kathodenraum ausgestaltet, ein Elektrolyse-edukt, welches Kohlenstoffdioxid aufweist, aufzunehmen und an der Kathode vorbeizuführen. Die Kathode weist ein korrosionsfähiges Material auf. Die Eigenschaft der Korrosionsfähigkeit ist z.B. charakteristisch für geeignete Reaktionskatalysatoren. Die Steuereinheit ist ausgestaltet, zwischen dem Elektrolysebetrieb und der Regenerationsphase der Elektrolysezelle umzuschalten. In Regenerationsphase der Elektrolysezelle wird die Schutzspannung an die Kathode angelegt.

Zweckdienlicherweise wird bei dem Elektrolyseverfahren die Schutzspannung so eingestellt, dass kein elektrischer Stromfluss in der Elektrolysezelle stattfindet. Dies hat den Vorteil, dass eine Korrosion der Elektroden während der Regenerationsphase vermieden wird.

Zweckdienlicherweise beträgt die Zeitdauer eines Regenerationszeitraum wenigstens eine Stunde. Dies gewährleistet, dass die Versalzung vollständig entfernt ist und die Faraday-Effizienz (FE) wieder steigt.

Zur Faraday-Effizienz: Die Stoffmenge n , die an einer Elektrode während der Elektrolyse erzeugt wird, ist proportional zur geflossenen Ladungsmenge Q und ergibt sich theoretisch zu:

$$n_{\text{theor.}} = \frac{Q}{z F}$$

Für den Fall konstanter Stromstärke I über den Zeitraum t gilt:

$$n_{\text{theor.}} = \frac{I t}{z F}$$

mit z als die Anzahl an übertragenen Elektronen und F als die Faraday-Konstante (96 485,33 C mol⁻¹).

Aus dem Verhältnis von tatsächlich erzeugter Stoffmenge n_i zu theoretisch maximal möglich erzeugbarer Stoffmenge $n_{\text{theor.}}$

ergibt sich für die Faraday-Effizienz FE:

$$FE_i = \frac{n_i}{n_{\text{theor.}}}$$

Besonders von Vorteil ist ein Elektrolysezeitraum von mindestens 24 Stunden, insbesondere mehr als 36 Stunden oder mehr als 48 Stunden oder mehr als 60 Stunden. Dies hat den Vorteil, dass sogar ein Anstieg der Faraday-Effizienz auf ihr Ausgangsniveau beobachtet werden kann.

In einer besonders effektiven Form des Elektrolyseverfahrens wird während des Regenerationszeitraums ein höherer Elektrolytfluss durch die Elektrolysezelle eingestellt wird, als während der Elektrolyse, zumindest kathodenseitig.

5

Während der Elektrolyse dient der Elektrolytfluss zum Antransport von Elektrolyseprodukten und zum Abtransport von Elektrolyse(neben)-produkten, während des Regenerationszeitraums dann dient der Elektrolytfluss zum Ausspülen von Salzablagerungen, von daher ist ein erhöhter Durchsatz von Vorteil für die Effektivität des Spülvorgangs sowie für eine Verringerung der benötigten Regenerationszeit. Der Elektrolytfluss ist stets abhängig von der Zelldimension. Er kann auf die durchflossene Querschnittsfläche des Katholytraums bezogen werden. Diese beträgt beispielsweise 1 cm^2 . Bei einer durchflossenen Querschnittsfläche von 1 cm^2 , kann mittels der Pumpen, der Elektrolytfluss bis auf 500 ml/min erhöht werden, mindestens aber beträgt er 50 ml/min . Bevorzugt liegt er zwischen 180 ml/min und 220 ml/min . Die angegebenen Elektrolytflussbereiche skalieren in erster Näherung linear mit der Größe der durchflossenen Querschnittsfläche des Katholytraumes.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung kann der Gasfluss, insbesondere der CO_2 -Fluss, der die Gas-Diffusions-Kathode hinterströmt, während der Regeneration aufrechterhalten werden oder erhöht werden.

Eine Erhöhung hat den Effekt, dass über den Gasdruck tief in die Gas-Diffusions-Kathode eingedrungener Elektrolyt in Richtung Katholytseite ausgetrieben wird.

Durch den Gasdruck vom Gasraum der Gas-Diffusions-Kathode hin zur Katalytseite wird Elektrolyt, der zu tief in die Gas-Diffusions-Kathode eingedrungen ist, in Richtung Katholytraum ausgetrieben. Eine zusätzliche Anfeuchtung des Gases mit Reinstwasser kann Salzreste in den Poren anlösen und führt zu einem verstärkten Waschprozess. Der Gasfluss, insbesondere

der CO₂-Zufluss wird bevorzugt so eingestellt sein, dass der Differenzdruck zwischen Gas- und Elektrolytraum hierbei mindestens dem Gasdurchlassdrucks der Gas-Diffusions-Kathode und maximal das 1.5 fache des Gasdurchlassdrucks beträgt, bevorzugt sollte er jedoch im Bereich zwischen 30mbar und 150mbar liegen. Technisch sinnvolle CO₂-Flüsse liegen zwischen 50sccm und 500sccm für Stromdichten im Bereich von 200mA/cm² bis 400mA/cm², bevorzugt jedoch im Bereich zwischen 75sccm und 300 sccm für 300mA/cm². Zu hohe Gasflüsse durch die Gas-Diffusions-Kathode hindurch könnten aufgrund der mechanischen Krafteinwirkung die Gas-Diffusions-Kathode wiederum irreversibel schädigen.

Insbesondere wird in dem Elektrolyseverfahren eine Gasdiffusionselektrode eingesetzt, die ein Metall, eine Metallverbindung oder Legierung umfasst, insbesondere Silber-, Gold-, Zink-, Palladium- und Gallium. Dies hat den Vorteil, dass das Kohlenstoffdioxid nahezu ausschließlich zu dem Intermediat Kohlenmonoxid reduziert wird.

Bei einem alternativen Elektrolyseverfahren umfasst die Gas-Diffusions-Kathode Kupfer, eine Kupferverbindung oder eine Kupferlegierung umfasst, wobei eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte entstehen. Der Einsatz von Kupferlegierungen als metallische Katalysatoren in Kohlenstoffdioxid-Verwertungs-Elektrolysezellen ist überhaupt erst durch Einsatz des erfindungsgemäßen Verfahrens möglich, da die Schutzspannung auch gegen Korrosionsschäden Schutz bietet.

Besonders vorteilhaft ist es, bei dem Elektrolyseverfahren eine fortwährende Grenz-Schutzspannung bereit zu stellen, so dass ein an der Kathode anliegendes Potential nicht über einen vorgebbaren Grenzwert steigt. Dieser Grenzwert wird zum einen so gewählt, dass sich das Metall-Elektrolyt-System aus Kathode und Elektrolyt im Immunitätsbereich befinden würde. Außerdem richtet sich das Schutzpotential bzw. die Grenzschutzspannung danach, dass kein produktiver Elektrolysestrom fließt, sondern das Schutzpotential wird lediglich betragsmä-

Big so hoch gewählt, dass der oxidative Stromanteil des Gesamtstroms ≤ 0 ist. Ein an der Elektrolysezelle gemessener Nulldurchgang des Gesamtstroms kennzeichnet lediglich das Potential, an dem oxidativer Stromanteil und reduktiver Stromanteil betragsmäßig gleich sind und sich dementsprechend aufheben. Für eine Verhinderung eines Korrosionsangriffes auf die Kathode muss durch das angelegte Schutzpotential der oxidative Stromanteil ≤ 0 gehalten werden. Die Kathode wird also typischerweise auf einem negativen Potential gehalten, welches den negativen Stromwert bedingt. Beispielsweise wird das Schutzpotential so gewählt, dass der oxidative Stromanteil zwischen $-0,001 \text{ mA/cm}^2$ und -1 mA/cm^2 liegt. Ein besonders geeigneter vorgegebbarer Grenzwert wird beispielsweise so gewählt, dass die fortwährende Grenzschutzspannung nicht über einem Wert von OCP minus $0,1 \text{ V}$ liegt, bevorzugt nicht über einem Wert von OCP minus $0,25 \text{ V}$.

Beispielsweise werden bei dem Verfahren ein salzhaltiger wässriger Elektrolyt oder ein organisches Lösungsmittel als Elektrolyt eingesetzt. Als salzhaltige wässrige Elektrolyten kommen bevorzugt Kaliumhydrogencarbonat KHCO_3 oder Kaliumbromid KBr , Kaliumsulfat K_2SO_4 oder Kaliumphosphat K_3PO_4 zum Einsatz. Ebenso sind gut lösliche Salze anderer Kationen einsetzbar. Der pH-Wert der Elektrolytlösung kann durch Säure- oder Laugezugabe auf einen Zielwert eingestellt beziehungsweise auf diesem gehalten werden. In jedem der Beispiele steht dabei der Elektrolyt in direktem Kontakt mit dem Katalysator, was durch die Wahl der Zellanordnung gewährleistet ist. Die Wahl einer geeigneten Kathode als Reduktionskatalysator spielt dann die entscheidende Rolle für die effektive Reduktion des Kohlenstoffdioxids.

Beispielsweise ist auch eine kurzzeitige Reduktion oder Umkehr des Differenzdruckes einsetzbar, welche die Permeation des Elektrolytflusses durch die Gasdiffusionselektrode hindurch begünstigen, Salzablagerungen hierbei herauswaschen und die Zahl aktiver Elektrolyse-Zentren zusätzlich erhöhen.

Periodisch wiederkehrende Elektrolysepausen unter Schutzpotential können beispielsweise in Zeiten eines niedrigen Überschussstromes regenerativer Kraftwerke (z.B. Windkraft, Photovoltaik) effizienzsteigernd und somit nutzbringend angewendet werden.

Beispiele und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden noch in exemplarischer Weise mit Bezug auf die Figuren 1 bis 9 der angehängten Zeichnung beschrieben:

Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung das Anlegen des Schutzpotentials U_p ,

Figur 2 zeigt ein Diagramm zur Anwendung des Schutzpotentials gemäß Fig.1, in dem die Faraday-Effizienz FE über die Zeit t aufgetragen ist,

Figur 3 zeigt in schematischer Darstellung einen offenen Stromkreislauf, das Floating,

Figur 4 zeigt ein Diagramm zur Anwendung des Floatings gemäß Fig.3, in dem die Faraday-Effizienz FE über die Zeit t aufgetragen ist,

Figur 5 zeigt in schematischer Darstellung einen kurzgeschlossenen Stromkreislauf, den Short-Circuit,

Figur 6 zeigt ein Diagramm zur Anwendung der Short-Circuit-Beschaltung gemäß Fig.5, in dem die Faraday-Effizienz FE über die Zeit t aufgetragen ist,

Figur 7 zeigt in schematischer Darstellung eine Beschaltungsmöglichkeit des Elektrolyseurs mit einem definierten niedrigen Strom,

Figur 8 zeigt ein Diagramm zur Anwendung der Beschaltung mit einem niedrigen definierten Stromfluss gemäß Fig.7,

in dem die Faraday-Effizienz FE über die Zeit t aufgetragen ist,

Figur 9 zeigt ein Beispiel für einen Ausschnitt aus einer Gas-Diffusions-Elektrode GDE zur Darstellung der Drei-Phasen-Grenze zwischen Gasraum GR, Katholytraum KR und solider aber poröser Elektrode.

Figur 10 zeigt die Zellspannung als Funktion der Zeit,

Figur 11 zeigt die gemessene Stromdichte als Funktion der Zeit.

Figur 12 zeigt einen zyklischen Betriebsmodus.

In den Figuren 1, 3, 5 und 7 ist jeweils vereinfacht die Beschaltung einer Elektrolysezelle gezeigt, wie sie in einer Elektrolysepause eingesetzt werden könnte. Die Spannung wird an Anode A und Kathode K angelegt. Die Figuren 2, 4, 6 und 8 zeigen die jeweils dazugehörigen Messergebnisse für die Faraday-Effizienz FE als Funktion der Zeit t. Die schraffierten Diagrammbereiche kennzeichnen die Elektrolysepausen, bzw. Regenerationsphasen, vor weißem Hintergrund ist der Faraday-Effizienz-Verlauf FE der Elektrolysezelle während aktiver Kohlenstoffdioxid-Elektrolysephasen aufgetragen.

Dabei wird FE-CO für die Kohlenstoffmonoxid-Erzeugung, FE-H₂ für die Wasserstoff-Erzeugung und FE-total unterschieden.

Das Messbeispiel ist folgendermaßen aufgebaut, die Aussage der Messungen gilt aber grundsätzlich, d.h. auch für andere Elektrolytzusammensetzungen, Kathodenmaterialien und Betriebsparameter:

Elektrolytzusammensetzung: wässrige KHCO₃-K₂SO₄-Lösung, 0,5M KHCO₃ + 0,1M K₂SO₄
Zellaufbau: Anode: Iridium-MischOxid (Ir-MMO), Kathode: Silber-GDE, Zirkoniumoxid-Membran (ZrO₂)

Eduktgas: CO₂-Gas

Eingestellte Elektrolysestromdichte im Elektrolysebetrieb:
300 mA/cm²

Elektrolytstrom: 200 ml/min

5 Eduktgasstrom: 150 sccm (Standardkubikzentimeter)

Zu Figuren 1 + 2: Bei Defined Potential wird ein niedriges Schutzpotenzial U_p zwischen Anode und Kathode angelegt. Es passieren kein Stromfluss und keine elektrochemischen Reaktionen an der Anode A oder der Kathode K.
10

Zu Figuren 3 + 4: Bei Floating handelt es sich um kein geschlossenen, sondern um einen offenen Stromkreislauf. Kathode K und Anode A befinden sich auf einem undefinierten elektrischen Potenzial.
15

Zu den Figuren 5 + 6: Bei Short-Circuit handelt es sich um einen kurzgeschlossenen Stromkreislauf, wobei sich Anode A und Kathode Knach einem Ladungsausgleich auf demselben elektrischen Potenzial befinden.
20

Zu den Figuren 7 + 8: Unter defined current density ist zu verstehen, dass keine wirkliche Elektrolysepause erfolgt, sondern ein definierter niedriger Stromflusses zwischen Anode und Kathode eingestellt wird, in diesem Fall ist $J = 9 \text{ mA/cm}^2$.
25

In den Figuren 4, 6 und 8 unterliegen die Zeitverläufe der gemessenen Faraday-Effizienzen FE einer starken Degradation bzw. zeigen kein reversibles Zeitverhalten.
30

In Figur 2 erfolgt die Elektrolysepause als Regenerationsphase unter einem definierten Schutzpotenzial U_p von 2V. Hier ist keine Degradation zu verzeichnen. Vielmehr beobachtet man sogar einen Anstieg der Faraday-Effizienz FE nach der Elektrolysepause. In diesem Beispiel umfassen Elektrolysezeitraum sowie Regenerationszeitraum jeweils circa 50 Stunden. Dieser Anstieg ist auf die beschriebene Abnahme der Salzkonzentrati-
35

on und damit auf die reversible Zunahme von aktiven Elektrolysezentren und somit die reversible Zunahme der stofflichen Umsatzraten zurückzuführen.

5 Tabelle 2:

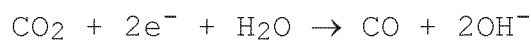
Beispiele für Parameter während der Regenerationsphase:

	Technisch möglich		Bevorzugt	
	Min-Wert	Max-Wert	Min-Wert	Max-Wert
Gasdruck	20 mbar	500 mbar	50 mbar	150 mbar
Regenerationszeit	1 h	48 h	2 h	12 h
Elektrolytfluss	50 ml/min	500 ml/min	180 ml/min	220 ml/min
Eduktgasstrom	50 sccm	1000 sccm	75 sccm	500 sccm
Spannung	1,5 V	2,5 V	1,8 V	2,1 V
Elektrolysezeitraum	24 h	1500 h	170h	720h

- 10 Der Elektrolytfluss sowie der Eduktgasstrom sind abhängig von der Zelldimension, insbesondere dem durchströmten Querschnitt. Die angegebene Spannung ist abhängig von Elektrodenmaterialien und Elektrolytzusammensetzung.
- 15 Der wesentliche Vorteil der Erfindung liegt in der Regenerierung des reversiblen Anteils der Faraday-Effizienz durch Unterbrechung der Kathodenreaktion unter Schutzpotenzial von wenigen Stunden, insbesondere zwischen 1 und 60 Stunden, z.B. von 48, 36 oder 24 Stunden. Dabei wird die stromgetriebene
- 20 Versalzung durch die überlagerte Fick'sche Diffusion abgebaut. Ursache für die stromgetriebene Versalzung sind Ionen-Driftprozesse im elektrischen Feld zur Ladungskompensation an der Kathode K. Ursache der Fick'schen Diffusion ist ein steiler Salz-Konzentrationsgradient von der 3-Phasengrenze, siehe
- 25 Figur 9, hin zum Katholytraum KR der Gasdiffusionselektrode

GDE. Da diese beiden Transportprozesse entgegengesetzte Vorzeichen aufweisen, werden so lokal Versalzungen in den Poren der Gasdiffusionselektrode GDE abgebaut, wodurch die 3-Phasen-Grenze reversibel in Richtung Katholytraum KR verschoben wird und gleichzeitig die Zahl der aktiven Elektrolysezentren und somit die stofflichen Umsatzraten der Elektrolyse (z.B. für Kohlenstoffdioxid CO₂ zu Kohlenstoffmonoxid CO) erhöht werden.

- 10 In Figur 9 ist ein Beispiel für einen Ausschnitt aus einer Gas-Diffusions-Elektrode GDE gezeigt. Dieser verdeutlicht die Drei-Phasen-Grenze, mit einem Kreis gekennzeichnet, zwischen Gasraum GR, Katholytraum KR und solider aber poröser Elektrode, bzw. Kathode K. Der Katholytraum KR weist einen Elektrolyteinlass EE und einen Elektrolytauslass auf. Der Gasraum GR wird mit einem CO₂-Feed versorgt. Im Produktgas sind Kohlenstoffmonoxid CO und Kohlenstoffdioxid CO₂ enthalten. Kationen, z.B. Kaliumkationen K⁺ werden zur Ladungskompensation in die Poren der Kathode K gezogen.
- 15
- 20 Die Hauptreaktion an der Drei-Phasen-Grenze umfasst die Reduktion von Kohlenstoffdioxid CO₂ zu Kohlenstoffmonoxid CO:



- 25 Salzablagerungen neigen somit in stromtragenden Poren vermehrt aufzutreten. Nehmen die Salzablagerungen überhand, gelangt das umzusetzende Gas, hier das Kohlenstoffdioxid CO₂ nicht mehr in ausreichender Menge an alle katalytischen Zentren. Die GDE funktioniert nicht mit der potentiell möglichen Umsetzungsrate der Hauptreaktion an der Kathode K und ein Teil des eingesetzten elektrischen Stromes betreibt Wasserelektrolyse mit Wasserstoff H₂ als Hauptprodukt:
- 30



35

In der Figur 10 ist für eine extern angelegte Schutzspannung U_P von 2V bzw. 1.5V die Zellspannung bzw. Kathodenspannung U_K als Funktion der Zeit dargestellt. In der Figur 11 ist je-

weils die zur gewählten Schutzspannung U_p zugehörige lokal an der Kathode K gemessene Stromdichte J aufgetragen.

Bei einer Schutzspannung U_p von 2V fällt die Stromdichte J zeitlich kontinuierlich unter $1\text{mA}/\text{cm}^2$, was einer flächenbezogenen Leistungsabnahme der Kathode K von $2\text{mW}/\text{cm}^2$ entspricht. Bei 300cm^2 aktiver Elektrodenfläche entspricht dies einer Leistung von lediglich 0.6W, quasi einem stromlosen Betriebsmodus.

Für eine Schutzspannung U_p von 1.5V hingegen kehrt der Stromfluss an der Kathode K sein Vorzeichen um, und die flächenbezogene Leistungsdichte beträgt dort konstant $-1\text{mA}/\text{cm}^2$. Es tritt also an der Kathode K ein oxidierender Stromfluss J_{ox} und damit die Gefahr einer permanenten Schädigung der GDE in Erscheinung. Um eine permanente Schädigung der GDE zu vermeiden ist somit ein „quasi-“stromloses Schutzpotential U_p größer 1.5V zu wählen.

In der Figur 12 wird ein zyklischer Betriebsmodus mit periodisch wiederkehrenden Regenerationszyklen von 10h nach 400h Elektrolyse schematisch gezeigt. Während eines Elektrolysezeitraums steigt die Faraday-Effizienz FE für die Wasserstoffbildung H_2 an, die der Kohlenstoffmonoxidbildung CO nimmt ab. Breit schraffiert dargestellt ist der FE-Bereich „deg“ für H_2 mit dauerhafter Schädigung der GDE durch erhöhte Ausbildung von OH^- -Ionen. Schmal schraffiert dargestellt ist ein reversibler Betriebsbereich der FE „stab“ für H_2 . In diesem Bereich passiert nur eine geringfügige Schädigung durch OH^- -Ionen. Vorteil dieser Betriebsweise: Der Versalzung wird entgegengewirkt bevor irreversible Degradationsprozesse ausgelöst werden.

Zusammenfassend wird festgehalten:

In dem erfindungsgemäßen Elektrolyseverfahren zur Kohlenstoffdioxidreduktion wird durch wiederkehrende Regenerationsphasen unter angelegtem Schutzpotential U_p einer Versalzung entgegengewirkt und somit die Umsetzungsrate des Kohlenstoffdioxids zum gewünschten Produktgas, insbesondere Kohlenstoffmonoxid aufrechterhalten. Eine wiederkehrende Elektrolysepause unter Schutzpotenzial U_p wird durch folgende Merkmale gekennzeichnet:

In der Elektrolysepause findet kein Stromfluss statt: Wird der Stromfluss unterbunden, finden keine Kathodenreaktionen mehr statt. Eine stromgetriebene, zunehmende Versalzung aufgrund der Ladungskompensationen an der Kathode K fällt für die Zeitdauer der Regenerationsphase aus. Die überlagerte Fick'sche Diffusion aufgrund eines steilen stofflichen Konzentrationsgradienten wirkt nun der pausierenden, stromgetriebenen Versalzung entgegen. Die Zahl der katalytischen Zentren und somit die Umsetzungsrate von Kohlenstoffdioxid zu Kohlenstoffmonoxid an der Kathode K nimmt reversibel wieder zu.

Es wird eine Zellspannung U_p zwischen Kathode K und Anode A angelegt, die niedrig genug ist, so dass keine Elektrolyse auftritt und die hoch genug ist, dass keine Elektrodenkorrosion auftritt. Dabei darf die Zellspannung U_p weder auf Floatingpotential sein (undefiniertes elektrochemisches Zellpotenzial) noch dürfen Anode A und Kathode K kurzgeschlossen werden (Short-Circuit), bzw. darf die Zellspannung nicht zu niedrig sein. Ein definiertes Fenster für die Zellspannung als elektrostatisches Schutzpotenzial U_p ohne Stromfluss ist wichtig, damit keine Korrosionseffekte an der Kathode K durch Ladungsübergänge zwischen flüssigen Elektrolyten und Kathode K auftreten. Kriterien für Schutzpotenziale werden beispielsweise ausführlich in DE 10 2014 224 013 A1 behandelt.

Der Elektrolytfluss, insbesondere kathodenseitig, bleibt aufrechterhalten. Dadurch werden eine mechanische Einwirkung und Umwälzungen bewirkt, die die Versalzung aus den Poren geradezu auswaschen. Zusätzlich werden durch die „Spülung“ elektrol-

5 lytseitig lokale Konzentrationsanhäufungen der Ionen reduziert. Dadurch bleibt der Konzentrationsgradient steil und die Fick'sche Diffusion wird begünstigt, was zusätzlich der Versalzung entgegenwirkt.

Patentansprüche

1. Elektrolyseverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Reduktion zu wenigstens einem Elektrolyseprodukt umfassend Kohlenwasserstoff, Kohlenstoffmonoxid und/oder Alkohol mittels eines Elektrolyseurs aufweisend eine Gas-Diffusions-Kathode, bei dem zwischen einem Elektrolysezeitraum mit angelegter Elektrolysespannung (U_{EL}) und einem Regenerationszeitraum mit angelegter Schutzspannung (U_P) wiederkehrend abgewechselt wird, und bei dem ein Elektrolytfluss durch die Elektrolysezelle mittels Pumpen eingestellt wird und dieser zumindest kathodenseitig auch während des Regenerationszeitraums aufrechterhalten wird.
2. Elektrolyseverfahren nach Anspruch 1, wobei die Schutzspannung (U_P) zwischen 1,5V und 2,5V beträgt, der Elektrolysezeitraum zwischen 24 Stunden und 1500 Stunden beträgt und der Regenerationszeitraum zwischen 1 Stunde und 60 Stunden beträgt.
3. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Schutzspannung (U_P) so eingestellt wird, dass kein elektrischer Stromfluss in der Elektrolysezelle stattfindet.
4. Elektrolyseverfahren nach Anspruch 5, bei dem während des Regenerationszeitraums zumindest kathodenseitig ein höherer Elektrolytfluss durch die Elektrolysezelle eingestellt wird, als während der Elektrolyse.
5. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche bei dem der Gasfluss, der die Gas-Diffusions-Kathode hinterströmt, während des Regenerationszeitraums aufrechterhalten wird.

6. Elektrolyseverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, bei dem der Gasfluss, der die Gas-Diffusions-Kathode hinterströmt, während des Regenerationszeitraums erhöht wird.

5

7. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine Anfeuchtung des Gases mit Reinstwasser erfolgt.

10 8. Elektrolyseverfahren nach Anspruch 7, bei dem der Druck des Gasflusses mindestens dem Gasdurchlassdruck der Gas-Diffusions-Kathode entspricht und maximal das 1.5 fache des Gasdurchlassdrucks der Gas-Diffusions-Kathode beträgt.

15

9. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Gas-Diffusions-Kathode ein Metall, eine Metallverbindung oder Legierung umfasst.

20 10. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche bei dem die Gas-Diffusions-Kathode Silber, Gold, Zink, Palladium und/oder Gallium umfasst.

25 11. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche bei dem die Gas-Diffusions-Kathode Kupfer, eine Kupferverbindung oder eine Kupferlegierung umfasst.

30 12. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem eine fortwährende Grenz-Schutzspannung bereitgestellt wird, so dass ein an der Kathode anliegendes Potential nicht über einen vorgebbaren Grenzwert steigt.

35 13. Elektrolyseverfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem einzyklischer Betriebsmodus mit periodisch wiederkehrenden Regenerationszyklen eingestellt wird.

14. Elektrolyseverfahren nach Anspruch 13, bei dem ein Zyklus einen Regenerationszeitraum von mindestens 1 h, insbeson-

dere von mindestens 10h umfasst und einen Elektrolysezeitraum von mindestens 200 h, insbesondere von mindestens 400 h.

FIG 1

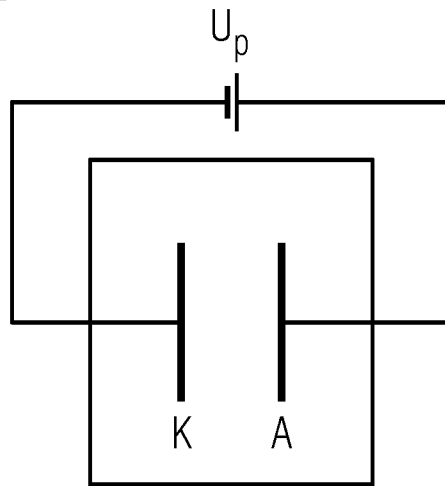


FIG 2

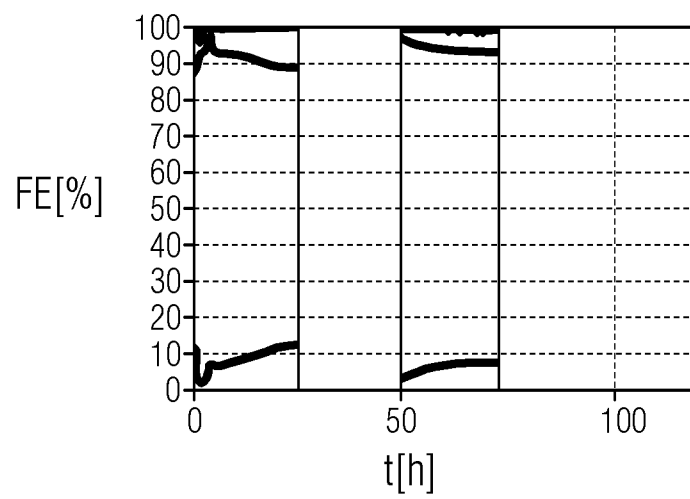


FIG 3

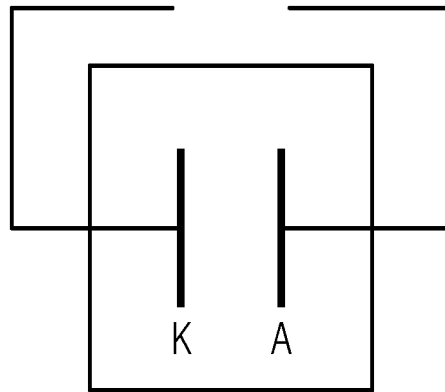


FIG 4

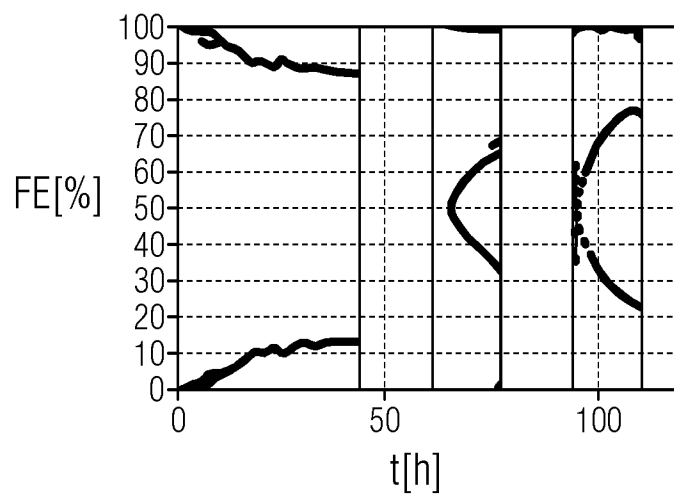


FIG 5

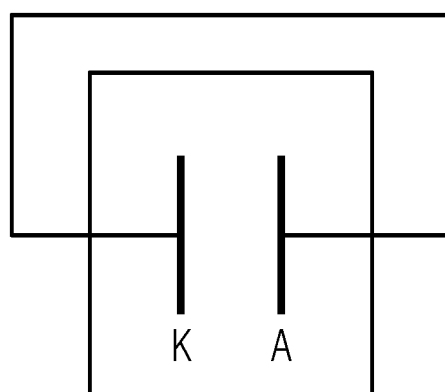


FIG 6

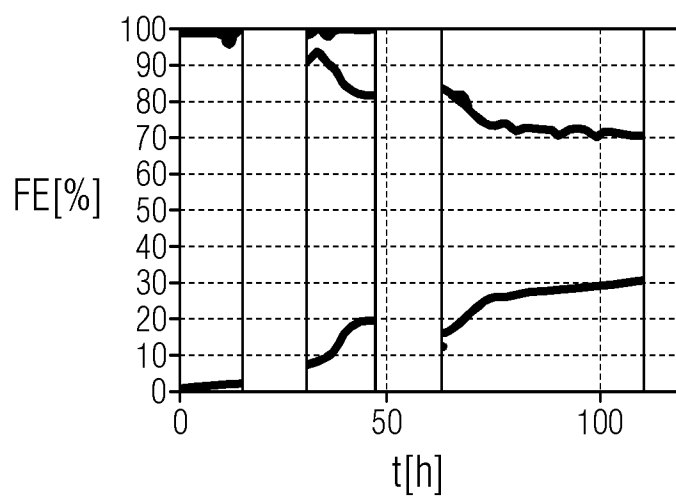


FIG 7

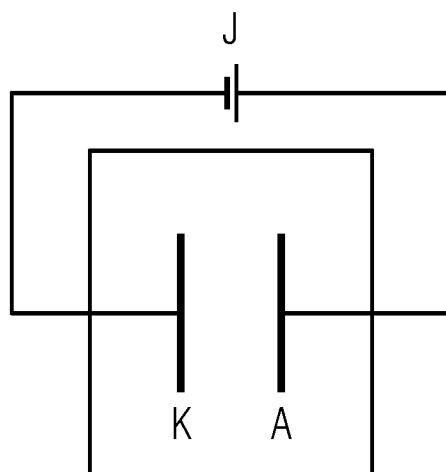


FIG 8

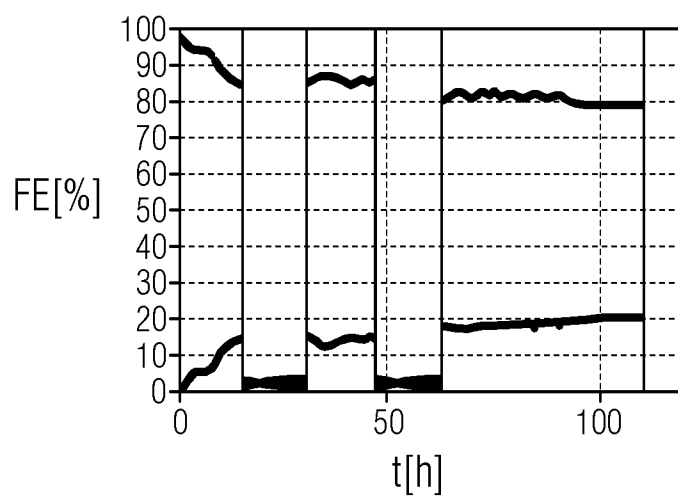


FIG 9

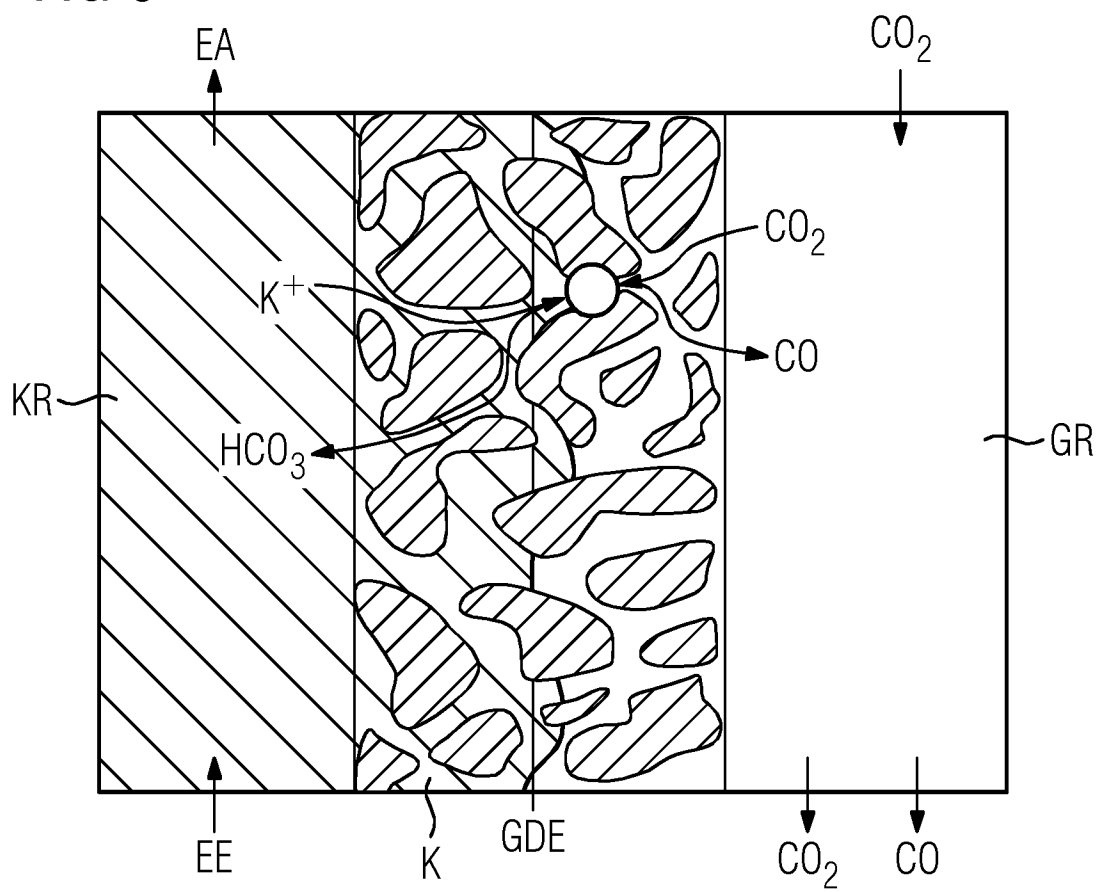


FIG 10

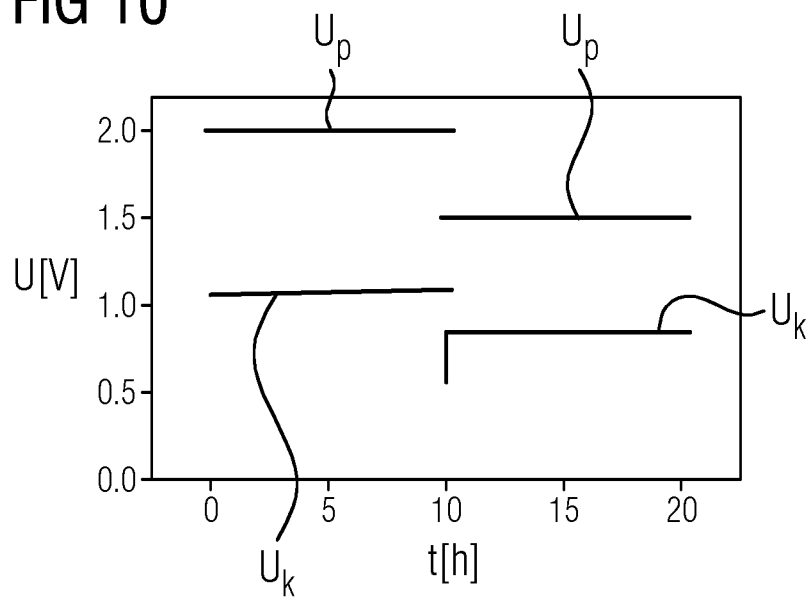


FIG 11

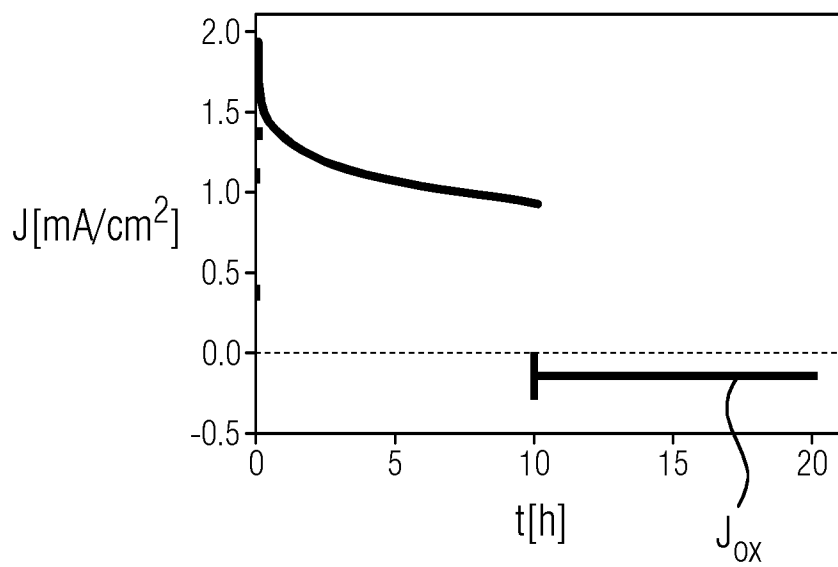
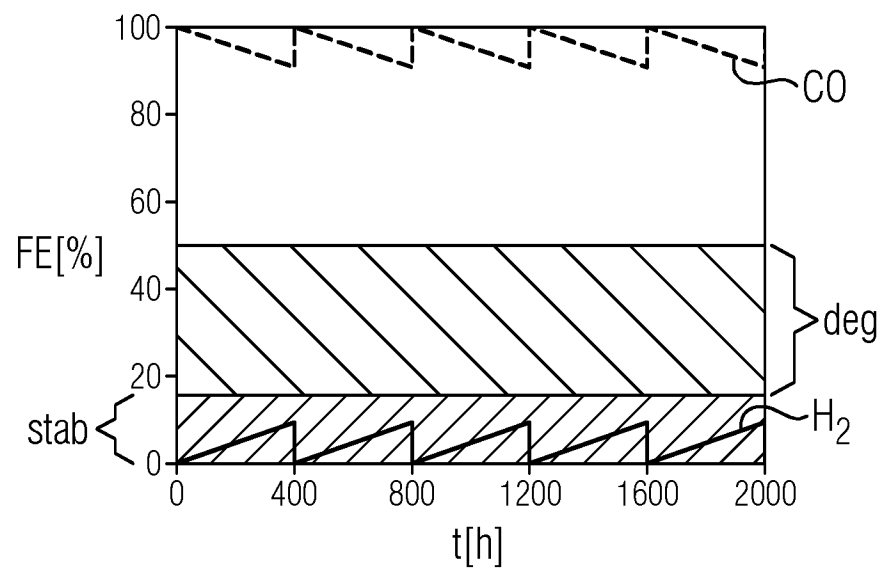


FIG 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/084333

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C25B 3/04**(2006.01)i; **C25B 1/00**(2006.01)i; **C25B 15/02**(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

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	DE 102014224013 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25 May 2016 (2016-05-25) cited in the application paragraphs [0013] - [0017], [0019], [0023] - [0024], [0035] - [0038], [0063]; claims 1-14	1-14
A	US 2015329980 A1 (PEDERSEN CLAUS FRIIS [DK] ET AL) 19 November 2015 (2015-11-19) paragraph [0024]; claims 1-6	1-14



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

03 March 2020

Date of mailing of the international search report

12 March 2020

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

Hammerstein, G

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/084333

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
DE	102014224013	A1	25 May 2016	DE	102014224013	A1	25 May 2016
				WO	2016083193	A1	02 June 2016
US	2015329980	A1	19 November 2015	CN	105102684	A	25 November 2015
				DK	2948576	T3	27 November 2017
				EP	2948576	A1	02 December 2015
				ES	2648174	T3	28 December 2017
				RU	2015135614	A	03 March 2017
				US	2015329980	A1	19 November 2015
				WO	2014114348	A1	31 July 2014

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C25B3/04 C25B1/00 C25B15/02 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	DE 10 2014 224013 A1 (SIEMENS AG [DE]) 25. Mai 2016 (2016-05-25) in der Anmeldung erwähnt Absätze [0013] - [0017], [0019], [0023] - [0024], [0035] - [0038], [0063]; Ansprüche 1-14	1-14
A	US 2015/329980 A1 (PEDERSEN CLAUS FRIIS [DK] ET AL) 19. November 2015 (2015-11-19) Absatz [0024]; Ansprüche 1-6	1-14
☐ 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
3. März 2020		12/03/2020
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 Hammerstein, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/084333

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102014224013 A1	25-05-2016	DE 102014224013 A1	25-05-2016
		WO 2016083193 A1	02-06-2016

US 2015329980 A1	19-11-2015	CN 105102684 A	25-11-2015
		DK 2948576 T3	27-11-2017
		EP 2948576 A1	02-12-2015
		ES 2648174 T3	28-12-2017
		RU 2015135614 A	03-03-2017
		US 2015329980 A1	19-11-2015
		WO 2014114348 A1	31-07-2014
