



(11)

EP 3 292 232 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.08.2021 Patentblatt 2021/32

(51) Int Cl.:
C25B 1/14 (2006.01) **C25B 1/23** (2021.01)
C25B 1/26 (2006.01) **C25B 3/26** (2021.01)
C25B 15/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16733951.4**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/065277

(22) Anmeldetag: **30.06.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2017/005594 (12.01.2017 Gazette 2017/02)

(54) **REDUKTIONSVERFAHREN ZUR ELEKTROCHEMISCHEN KOHLENSTOFFDIOXID-VERWERTUNG, ALKALICARBONAT- UND ALKALIHYDROGENCARBONATERZEUGUNG**

REDUCTION METHOD FOR ELECTROCHEMICAL CARBON DIOXIDE UTILIZATION, ALKALI CARBONATE PREPARATION AND ALKALI HYDROGEN CARBONATE PREPARATION

PROCÉDÉ DE RÉDUCTION AUX FINS DE VALORISATION ÉLECTROCHIMIQUE DE DIOXYDE DE CARBONE, DE PRODUCTION DE CARBONATE ALCALIN ET D'HYDROGÉNOCARBONATE ALCALIN

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

(30) Priorität: **03.07.2015 DE 102015212504**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.03.2018 Patentblatt 2018/11

(73) Patentinhaber: **Siemens Energy Global GmbH & Co. KG**
81739 München (DE)

(72) Erfinder:
• **SCHMID, Günter**
91334 Hemhofen (DE)
• **FLEISCHER, Maximilian**
85635 Höhenkirchen (DE)
• **JEANTY, Philippe**
80802 München (DE)

- **KRAUSE, Ralf**
91074 Herzogenaurach (DE)
- **MAGORI, Erhard**
85622 Feldkirchen (DE)
- **MALTENBERGER, Anna**
91359 Leutenbach (DE)
- **NEUBAUER, Sebastian**
96149 Breitengüßbach (DE)
- **RELLER, Christian**
32425 Minden (DE)
- **SCHMID, Bernhard**
91058 Erlangen (DE)
- **VOLKOVA, Elena**
91052 Erlangen (DE)
- **WIESNER-FLEISCHNER, Kerstin**
85635 Höhenkirchen-Siegersbrunn (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
US-A- 3 959 094 US-A1- 2008 223 727
US-A1- 2012 228 147

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 3 292 232 B1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Reduktionsverfahren zur elektrochemischen Kohlenstoffdioxid-Verwertung. Kohlenstoffdioxid wird in eine Elektrolysezelle eingeleitet und an einer Kathode reduziert.

Stand der Technik

[0002] Aktuell wird ca. 80 % des weltweiten Energiebedarfs durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen gedeckt, deren Verbrennungsprozesse eine weltweite Emission von etwa 34000 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid in die Atmosphäre pro Jahr verursacht. Durch diese Freisetzung in die Atmosphäre wird der Großteil an Kohlenstoffdioxid entsorgt, was z.B. bei einem Braunkohlekraftwerk bis zu 50000 Tonnen pro Tag betragen kann. Kohlenstoffdioxid gehört zu den sogenannten Treibhausgasen, deren negative Auswirkungen auf die Atmosphäre und das Klima diskutiert werden. Da Kohlenstoffdioxid thermodynamisch sehr niedrig liegt, kann es nur schwierig zu wiederverwertbaren Produkten reduziert werden, was die tatsächliche Wiederverwertung von Kohlenstoffdioxid bisher in der Theorie beziehungsweise in der akademischen Welt belassen hat.

[0003] Ein natürlicher Kohlenstoffdioxid-Abbau erfolgt beispielsweise durch Photosynthese. Dabei werden in einem zeitlich und auf molekularer Ebene räumlich in viele Teilschritte aufgegliederten Prozess Kohlenstoffdioxid zu Kohlehydraten umgesetzt. Dieser Prozess ist so nicht einfach großtechnisch adaptierbar. Eine Kopie des natürlichen Photosyntheseprozesses mit großtechnischer Fotokatalyse ist bisher nicht ausreichend effizient.

[0004] Eine Alternative stellt die elektrochemische Reduktion des Kohlenstoffdioxids dar. Systematische Untersuchungen der elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid sind noch ein relativ junges Entwicklungsfeld. Erst seit wenigen Jahren gibt es Bemühungen, ein elektrochemisches System zu entwickeln, das eine akzeptable Kohlenstoffdioxidmenge reduzieren kann. Forschungen im Labormaßstab haben gezeigt, dass zur Elektrolyse von Kohlenstoffdioxid bevorzugt Metalle als Katalysatoren einzusetzen sind.

[0005] US 2012/228147 A1 offenbart Verfahren und Systeme zur elektrochemischen Herstellung von Ameisensäure aus Kohlendioxid. Die Kathode ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Indium, Blei, Zinn, Cadmium und Wismut. US 3 959 094 A offenbart ein Verfahren und ein System zur Synthese von Methanol aus dem CO₂ in Luft unter Verwendung elektrischer Energie. Das CO₂ wird von einer Lösung von KOH absorbiert, um K₂CO₃ zu bilden, das elektrolysiert wird, um Methanol, einen flüssigen Kohlenwasserstoffbrennstoff, zu erzeugen. US 2008/223727 A1 offenbart elektrochemische Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid, beispielsweise die Umwandlung von Kohlendioxid in Formiat-Salze oder Ameisensäure.

[0006] Aus der Veröffentlichung Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes von Y. Hori, veröffentlicht in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89-189, sind Faraday Effizienzen an unterschiedlichen Metallkathoden zu entnehmen, siehe Tabelle 1.

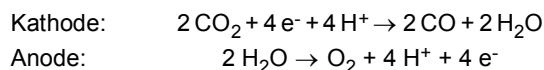
[0007] Wird Kohlenstoffdioxid beispielsweise an Silber-, Gold- oder Zink-Kathoden reduziert, entsteht nahezu ausschließlich Kohlenstoffmonoxid.

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

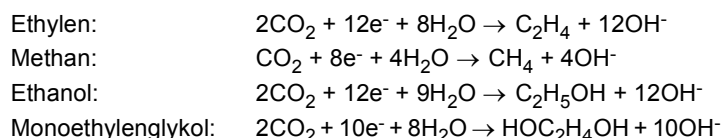
Tabelle 1:

[0008] In der Tabelle sind Faraday Effizienzen [%] von Produkten angegeben, die bei der Kohlenstoffdioxid-Reduktion an verschiedenen Metallelektroden entstehen. Die angegebenen Werte gelten für eine 0,1 M Kaliumhydrogencarbonat-

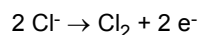
[0009] An einer Silberkathode würden beispielsweise überwiegend Kohlenmonoxid und nur wenig Wasserstoff entstehen. Die Reaktionen an Anode und Kathode können mit folgenden Reaktionsgleichungen dargestellt werden:



[0010] Wie Tabelle 1 außerdem zu entnehmen ist, entstehen etwa an einer Kupferkathode, eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte. Von besonderem wirtschaftlichem Interesse ist beispielsweise die elektrochemische Erzeugung von Methan oder Ethylen, Ethanol oder Monoethylenglykol. Dabei handelt es sich um energetisch höherwertige Produkte als Kohlenstoffdioxid.



[0011] Mit einem chloridhaltigen Elektrolyten kann folgende Reaktion an der Anode ablaufen:



[0012] Bei der elektrochemischen Stoffumsetzung von Kohlenstoffdioxid in ein energetisch höherwertiges Produkt sind die Erhöhung der Wirtschaftlichkeit von Interesse sowie eine Verbesserung hinsichtlich der kontinuierlichen Betriebbarkeit der Elektrolysesysteme.

[0013] Folglich stellt es sich als technisch erforderlich dar, eine verbesserte Lösung für die elektrochemische Kohlenstoffdioxid-Verwertung vorzuschlagen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeidet. Insbesondere soll die vorzuschlagende Lösung eine kontinuierliche Kohlenstoffdioxidumsetzung ermöglichen. Es ist Aufgabe der Erfindung, ein verbessertes Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung anzugeben.

[0014] Diese der vorliegenden Erfindung zugrundeliegenden Aufgaben werden durch ein Reduktionsverfahren gemäß dem Patentanspruch 1 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind Gegenstand der Unteransprüche.

Beschreibung der Erfindung

[0015] Das erfindungsgemäße Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxidverwertung mittels eines Elektrolysesystems ist in Anspruch 1 definiert.

[0016] Ein nicht-erfindungsgemäßes Elektrolysesystem zur Kohlenstoffdioxidverwertung umfasst zumindest einen Elektrolyseur mit einer Anode in einem Anodenraum und einer Kathode in einem Kathodenraum, wobei der Kathodenraum zumindest einen Zugang für Kohlenstoffdioxid aufweist und wobei der Kathodenraum ausgestaltet ist, das zugegangene Kohlenstoffdioxid in Kontakt mit der Kathode zu bringen. Des Weiteren umfasst der Kathodenraum einen Katholyten oder ist ausgestaltet, einen Katholyten aufnehmen zu können, wobei der Katholyt dem Kathodenraum über denselben Zugang wie das Kohlenstoffdioxid oder über einen separaten zweiten Zugang zugehen kann. Außerdem weist zumindest der Anodenraum, im Betrieb der Zelle Anoden- und Kathodenraum Alkalikationen auf.

[0017] Als Katholyt wird ein Elektrolyt bezeichnet, der in direktem Einfluss der Kathode bei der Elektrolyse steht. Entsprechend wird im Folgenden auch von Anolyt gesprochen, wenn ein Elektrolyt bezeichnet wird, der in direktem Einfluss der Anode bei einer Elektrolyse steht. Mit Alkalikationen werden positiv geladene Ionen bezeichnet, die zumindest ein Element der ersten Hauptgruppe des Periodensystems aufweisen.

[0018] Der Anodenraum des Elektrolyseurs weist zumindest einen Zugang für einen Anolyten auf und umfasst einen Anolyten oder ist zumindest ausgestaltet, über diesen Zugang einen Anolyten aufzunehmen, wobei dieses Anolyt Chloranionen aufweist.

[0019] Typischerweise sind in dem nicht-erfindungsgemäßen Elektrolysesystem der Anodenraum und der Kathodenraum durch eine Membran voneinander getrennt. Die Membran ist dabei zumindest eine mechanisch trennende Schicht, z.B. ein Diaphragma, welches zumindest die im Anodenraum und Kathodenraum entstehenden Elektrolyseprodukte

voneinander trennt. Man könnte dann auch von Separatormembran oder Trennschicht sprechen. Da es sich bei den Elektrolyseprodukten insbesondere um gasförmige Stoffe handelt, wird bevorzugt eine Membran mit einem hohen Bubble-Point von 10 mbar oder größer eingesetzt. Der sogenannte Bubble-Point ist dabei eine definierende Größe für die eingesetzte Membran, der beschreibt, ab welchem Druckunterschied ΔP zwischen den zwei Seiten der Membran ein Gasfluss durch die Membran einsetzen würde. Bei der Membran kann es sich auch um eine protonen- oder kationenleitende bzw. - durchlässige Membran handeln. Während Moleküle, Flüssigkeiten oder Gase separiert werden, ist ein Protonen- bzw. Kationenfluss vom Anodenraum zum Kathodenraum gewährleistet. Vorzugsweise wird eine Membran eingesetzt, die sulfoniertes Polytetrafluorethylen, z.B. Nafion aufweist.

[0020] Das Elektrolysesystem umfasst des Weiteren zumindest ein Abscheidebecken zur Auskristallisation eines Alkalihydrogencarbonats und/oder Alkalicarbonats aus dem Katholyten. Insbesondere weist dieses Abscheidebecken einen Produktauslass auf. Je nach Produkt, ob ein Alkalihydrogencarbonat und/oder Alkalicarbonat dem Katholyten entnommen werden soll, und je nach Alkalimetall, kann für einen möglichst vorteilhaften Auskristallisationsprozess auch ein zweites Abscheidebecken vorgesehen sein. Dieses ist dann typischerweise in Katholytkreislaufrichtung nach dem ersten Abscheidebecken angeordnet.

[0021] Je nach eingesetztem Kathodenmaterial entstehen bei der Reduktion von Kohlenstoffdioxid unterschiedliche Produkte: Beispielsweise entstehen Kohlenmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol. In all diesen Fällen entstehen außerdem Hydroxidionen, welche durch überschüssiges Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat neutralisiert werden. Die Quelle der Alkalikationen liegt im Anodenraum. Durch die Membran hindurch kompensiert ein Kationenstrom den durch die angelegte Spannung bedingten elektrischen Strom. Beispielsweise werden die Alkalikationen und die Chloridanionen in Form eines Chloridsalzes in den Anolyten zu dosiert. Während die Chloridanionen an der Anode zu Chlor oxidiert werden und als Chlorgas den Anolytkreislauf verlassen, wandern die Alkalikationen durch die Membran in den Katholytkreislauf, wo sie im Kathodenraum mit dem dort entstehenden Carbonat oder Hydrogencarbonat zu einem Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat reagieren und insbesondere über den separaten Produktauslass des Abscheidebeckens den Katholytkreislauf verlassen.

[0022] Das nicht-erfindungsgemäße Elektrolysesystem hat den Vorteil, neben Chlor zusätzlich wenigstens ein Alkalicarbonat und/oder Alkalihydrogencarbonat als chemischen Wertstoff zu erzeugen. Ob Alkalicarbonat oder Alkalihydrogencarbonat entsteht hängt z.B. vom Alkalimetall und vom Verwertungsverfahren ab. In wässriger Lösung etwa ist die Löslichkeit ausschlaggebend. Das schwerlöslichere Carbonat oder Hydrogencarbonat kristallisiert aus. Bei Natrium und Kalium ist es das Hydrogencarbonat, das schwerlöslicher als das Carbonat ist und dann in einem Folgeschritt kalzinieren muss. Die Verbrennung von Natrium in Kohlenstoffdioxid ist ein Beispiel, bei dem Kohlenstoffmonoxid und direkt Natriumcarbonat Na_2CO_3 erzeugt wird.

[0023] Darüber hinaus dient das beschriebene, nicht-erfindungsgemäße Elektrolysesystem der Kohlenstoffdioxidverwertung und es kann auch damit typischerweise noch wenigstens ein dritter Wertstoff, wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol bereitgestellt werden. Über die sehr vorteilhafte Ausnutzung des Ausgleichsstroms durch die Kationen ist damit ein nicht-erfindungsgemäßes Elektrolysesystem geschaffen, welches eine kontinuierliche Hydrogencarbonatproduktion ermöglicht.

[0024] Wie bereits beschrieben, folgt der eigentlichen Kathodenreaktion, in der das Kohlenstoffdioxid reduziert wird, eine Folgereaktion, nämlich die Neutralisierung der Hydroxidionen (OH^-). Diese werden insbesondere durch überschüssiges Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonat (HCO_3^-) neutralisiert. Dies hat zum einen die Wirkung, dass der pH-Wert im Kathodenraum dadurch in einem pH-Wertbereich von 6 bis 8 gepuffert wird. Außerdem hat es die Wirkung, dass die Elektrolytkonzentration kontinuierlich ansteigt. Wird aber der Katholyt in einen Katholytkreislauf geführt, d.h. in den Kathodenraum hinein gepumpt und daraus auch wieder abgeleitet, kann dem Katholyten das im Kathodenraum entstandene Hydrogencarbonat entnommen werden. Dazu ist insbesondere im Katholytkreislauf, beispielsweise aber auch im Anolytkreislauf, jeweils wenigstens eine Pumpe angeordnet, die für einen Elektrolytkreislauf sorgt.

[0025] Anschließend an die Neutralisierungsreaktion der Hydroxidionen (OH^-) mit überschüssigem Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonationen (HCO_3^-) reagieren diese bevorzugt mit Alkalikationen weiter zu Alkalihydrogencarbonaten. Die Alkalikationen, die im Kathodenraum vorliegen, entstammen dem Anodenraum, in den sie zunächst insbesondere als Alkalichlorid als Oxidationsprodukt oder in Form eines anderen Alkalisalzes, z.B. zur Erhöhung der Leitfähigkeit, eingebracht wurden. In den Anodenraum nachgeführt werden die Alkalikationen bevorzugt als Alkalichlorid. Die Membran zwischen dem Anoden- und Kathodenraum ist dabei insbesondere so gewählt, dass der Kationenstrom vom Anodenraum zur Kathode hin im elektrischen Feld des Elektrolyseurs gewährleistet ist. Die Temperatur- und auch pH-Wertabhängigkeit der Löslichkeit von Alkalihydrogencarbonaten führt nun dazu, dass unterschiedliche Prozesse zur Auskristallisation bzw. zur Entnahme aus dem Katholyten vorgenommen werden:

[0026] Zum einen kann die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit der als Elektrolyseprodukt erwünschten Alkalihydrogencarbonate genutzt werden. Dazu umfasst das Abscheidebecken vorzugsweise eine Kühlvorrichtung, mittels der der Katholyt im Gegensatz zum Temperaturbereich, der im Elektrolyseur vorherrscht, um mehrere Grad Kelvin abgekühlt wird. Bevorzugt liegt die eingestellte Temperaturdifferenz vom Abscheidebecken zum Elektrolyseur bei mindestens 15 K, insbesondere mindestens 20 K. Je nach Elektrolytkonzentration im Katholyten und je nach dem, mit welchen Alkali-

kationen das Hydrogencarbonat gebildet ist, kann auch eine Temperaturdifferenz zwischen 30 K und 50 K besonders geeignet sein. Die Temperaturdifferenz zwischen Elektrolyseur und Abscheidebecken kann in einem Temperaturbereich zwischen 5 K und 70 K liegen.

[0027] Die Absenkung der Temperatur im Abscheidebecken hat den zusätzlichen Vorteil für das Gesamtsystem, dass eine Abkühlung im Katholytkreislauf vor der Rückführung des Katholyten in den Kathodenraum erfolgt. Somit wird eine zu hohe systembedingte Wärmeentwicklung, gerade im Elektrolyseur vermieden. Aber eine gegebenenfalls extra für diesen Zweck vorgesehene Kühleinrichtung kann eingespart werden.

[0028] Auch bei der Abscheidemethode der Auskristallisation des Alkalihydrogencarbonats mittels Abkühlung des Katholyten werden bevorzugt pH-Wertpuffer eingesetzt, die beispielsweise in einem Pufferreservoir dem Abscheidebecken und/oder dem Katholytkreislauf und/oder dem Kathodenraum zur Verfügung gestellt werden, um das Katholytvolumen entsprechend zu puffern.

[0029] Der pH-Wert des Katholyten kann auch als solcher für die Steuerung des Abscheidenvorgangs des Alkalihydrogencarbonats aus dem Elektrolyten herangezogen werden. Dazu wird insbesondere der pH-Wert im Kathodenraum zunächst auf einem höheren Wert, z.B. bei 8 oder höher gehalten. Dies kann das Gleichgewicht zugunsten des Alkalicarbonats im Gegensatz zum Alkalihydrogencarbonat verschieben. Zur Auskristallisation im Abscheidebecken wird dann der pH-Wert abgesenkt, bevorzugt auf einen Wert von 6 oder weniger, was zur Bildung und Auskristallisation des Alkalihydrogencarbonats führt. Die pH-Wertabsenkung geschieht typischerweise durch Einblasen von Kohlenstoffdioxid in das Abscheidebecken.

[0030] Je nach dem, mit welchem Alkalikation das Hydrogencarbonat reagiert, und abhängig vom pH-Wert im Kathodenraum, kann zunächst ein Alkalihydrogencarbonat oder ein Alkalicarbonat gebildet werden. Insbesondere können die beiden beschriebenen Vorgehensweisen zur Entnahme des erwünschten Produktes aus dem Katholyten auch kombiniert werden. In manchen Fällen, z.B. bei der Bildung von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 , kann beispielsweise das Natriumcarbonat Na_2CO_3 auch im Nachhinein aus dem auskristallisierten Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 durch Erhitzen gewonnen werden. Dann wird sogar bevorzugt zunächst Hydrogencarbonat erzeugt, abgeschieden, und im Nachgang der gewünschte Mengenanteil davon zu Carbonat weiterverarbeitet.

[0031] Die pH-Wertabhängigkeit der Hydrogencarbonat- oder Carbonationen ist z.B. in Figur 6 in einem Hägg-Diagramm für eine Natriumcarbonatlösung gezeigt.

[0032] In dem nicht-erfindungsgemäßen Elektrolysesystem ist bevorzugt auch im Anolytkreislauf ein Pufferreservoir vorgesehen, welches insbesondere auch zum Einbringen bzw. Nachliefern von Alkalichlorid in den Elektrolyten dienen kann, um den Salzgehalt im Anolyten zu halten.

[0033] In einer bevorzugten Ausführungsform des nicht-erfindungsgemäßen Elektrolysesystems weist der Katholyt wenigstens ein Lösemittel auf, insbesondere Wasser. Typischerweise wird mit wässrigen Elektrolyten und dementsprechend wasserlöslichen Leitsalzen gearbeitet. Der Leitsalzgehalt kann über die Zugabe von weiteren Carbonaten, Hydrogencarbonaten aber auch Sulfaten oder anderen Leitsalzen erhöht werden, um die Leitfähigkeit des Elektrolyten im Katholyt- sowie auch im Anolytkreislauf zu erhöhen, was im Gesamtsystem zu einer Erhöhung des Stoffumsatzes führt. Je nachdem, welche und in welchen Mengen zusätzliche Leitsalze im Katholytkreislauf enthalten sind, muss der Auskristallisationsprozess entsprechend angepasst werden, um das gewünschte Produkt in möglichst reiner Form zu extrahieren. Eingesetzte Leitsalze werden daher typischerweise so gewählt, dass deren Löslichkeit sich signifikant von der des Alkalihydrogencarbonats bzw. des Alkalicarbonats unterscheidet.

[0034] Typischerweise weist das nicht-erfindungsgemäße Elektrolysesystem auf der Anolytseite eine Gasabtrennungseinrichtung auf, welche ausgestaltet ist, die Chlorgasabtrennung aus dem Anolyten vorzunehmen. Auch im Katholytkreislauf kann eine Gasabtrennungseinrichtung vorgesehen sein, z.B. wenn dieser durch Einsatz einer Silber enthaltenden Kathode auf die Kohlenstoffmonoxidgas-Erzeugung ausgerichtet ist. Im Anolyt- sowie im Katholytkreislauf können zusätzliche Einrichtungen für Zu- oder Auslässe aus dem System oder zusätzliche Pufferreservoirs vorgesehen sein.

[0035] Die Art und Qualität der eingesetzten Membran im Elektrolyseur trägt letztendlich wesentlichen Anteil daran, wie rein das auskristallisierte Produkt ist. Wird als Membran lediglich ein Separator eingesetzt, können beispielsweise auch Chloridanionen in den Kathodenraum diffundieren, selbst entgegen des elektrischen Feldes im Elektrolyseur, so dass neben Hydrogencarbonat gegebenenfalls auch Chloride entstehen. Daher wird in dem beschriebenen, nicht-erfindungsgemäßen Elektrolysesystem bevorzugt eine kationenleitende Membran eingesetzt, die nahezu ausschließlich Kationen passieren können. Eine rein anionenleitende Membran ist dementsprechend nicht von Vorteil.

[0036] Das beschriebene, erfindungsgemäße Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxidverwertung mittels eines Elektrolysesystems, wie oben stehend beschrieben wurde, ist in Anspruch 1 definiert und umfasst folgende Schritte: Ein Wasser und Hydroxidionen umfassender Katholyt und Kohlenstoffdioxid werden in einen Kathodenraum eingebracht und dort in Kontakt mit einer Kathode gebracht. Im Inneren des Kathodenraums weist dieser Katholyt Alkalikationen auf, die durch die kationenleitende Membran, die Anoden- und Kathodenraum trennt, hindurch wandern. Überschüssiges Kohlenstoffdioxid reagiert im Kathodenraum mit den Hydroxidionen zu Carbonat und/oder Hydrogencarbonat, welche mit den durch die Membran in den Katholyt gewanderten Alkalikationen zu Alkali-Hydrogencarbonat und/oder Alkali-

Carbonat reagieren. Zumindest ein Teil des Katholytvolumens wird in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort ein Alkalihydrogencarbonat und/oder ein Alkalicarbonat auskristallisiert. Außerdem wird ein Anolyt, welcher Chloridanionen aufweist, in einen Anodenraum eingebracht und dort in Kontakt mit einer Anode gebracht, an der Anode werden die Chloridanionen zur Chlor oxidiert und dieses als Chlorgas über eine Gasabtrennungseinrichtung aus dem Anolyten abgetrennt. Typischerweise erfolgt dieses Reduktionsverfahren so, dass Anolyt und Katholyt jeweils in einem voneinander getrennten Kreislauf geführt wird, d.h. es sind zwei Pumpen im Elektrolysesystem vorgesehen, die zumindest an einer Stelle im Kreislauf einen Transport des Katholyten durch den Kathodenraum und einen Transport des Anolyten durch den Anodenraum bewirken. Die Kreisläufe sind durch die Membran im Elektrolyseur voneinander getrennt, welche idealerweise ausschließlich einen Kationentransport aus dem Anodenraum in den Kathodenraum zulässt. Insbesondere werden die im Kathodenraum benötigten Alkalikationen aus dem Anodenraum erhalten. Der Anolyt weist dazu bevorzugt ein Alkalichlorid auf, dieses kann dementsprechend als Leitsalz aber auch als Elektrolyseedukt gleichermaßen eingesetzt werden. Alternativ kann das Alkalichlorid im Anolyten als Elektrolyseedukt und ein zusätzliches Leitsalz, z.B. ein Sulfat, ein Phosphat et cetera, bevorzugt ein Alkalisulfat, eingesetzt werden. Alternativ können auch Ammoniumsalze oder deren Homologe eingesetzt werden. Imidazoliumsalze oder andere ionische Flüssigkeiten können die Selektivität der Elektrode, besonders der Kathode, positiv beeinflussen.

[0037] Typischerweise wird bei dem Reduktionsverfahren bei der Reduktion des Kohlenstoffdioxids an der Kathode Kohlenstoffmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol und/oder Monoethylenglykol erzeugt. Dazu wird eine entsprechende Kathode als Katalysator dieser Reaktionen eingesetzt. Die Kathode ist eine silberhaltige Kathode und bildet aus dem Kohlenstoffdioxid und dem Katholyten überwiegend Kohlenstoffmonoxid, Hydroxidionen und nur wenig Wasserstoff als Produkte. Alternativ ist die Kathode eine kupferhaltige Kathode und bildet aus dem Kohlenstoffdioxid und dem Katholyten Ethylen, Methan, Ethanol und/oder Monoethylenglykol und Hydroxidionen als Produkte. Der große Vorteil dieses Reduktionsverfahrens ist, dass neben der Kohlenstoffdioxidverwertung zusätzlich chemische Wertstoffe erzeugt werden können.

[0038] In einer Ausführungsform des Reduktionsverfahrens werden die bei der Kohlenstoffdioxidreduktion entstehenden Hydroxidionen mit überschüssig vorhandenem Kohlenstoffdioxid zu Hydrogencarbonationen umgewandelt. Die Hydrogencarbonaterzeugung direkt im Kathodenraum hat den Vorteil, dass diese direkt mit im Kathodenraum vorhandenen Alkalikationen weiter reagieren können zu einem weiteren interessanten Wertstoff, wie er sonst in separaten Herstellungsprozessen produziert werden müsste.

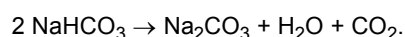
[0039] Um diesen Wertstoff dem System zu entnehmen, wird insbesondere zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort um wenigstens 15 K, bevorzugt um wenigstens 20 K abgekühlt. Hier wird also die Temperaturabhängigkeit der Carbonatlöslichkeit ausgenutzt, um den Wertstoff aus dem Katholytkreislauf zu entnehmen. Die Temperaturdifferenz von Abscheidebecken zu Elektrolyseur kann auch mehr als 30 K betragen, insbesondere auch mehr als 50 K, je nach vorliegendem zu extrahierendem Alkalihydrogencarbonat und auch abhängig davon, welche weiteren Salze im Kreislauf vorhanden sind. Die Temperaturdifferenz zwischen Elektrolyseur und Abscheideeinheit kann zwischen 5 K und 70 K betragen.

[0040] In einer alternativen Variante zur Extraktion des Hydrogencarbonatproduktes aus dem Katholytvolumen wird die Abhängigkeit der Löslichkeit vom pH-Wert ausgenutzt. Dieses Verfahren kann mit dem temperaturabhängigen Verfahren kombiniert werden.

[0041] In einer Ausführungsform des Reduktionsverfahrens wird dazu zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet und dort dessen pH-Wert insbesondere mittels Einblasen von Kohlenstoffdioxid von über 8 auf einen pH-Wert von 6 oder weniger abgesenkt. Gerade das Puffern des pH-Werts auf einen Wert über 8 im Kathodenraum bringt den Vorteil, das Ausfällen des Alkalihydrogencarbonats im Kathodenraum selbst zu verhindern.

[0042] Das Reduktionsverfahren kann so vorgenommen werden, dass das ausgefällte Alkalihydrogencarbonat durch Erhitzen zu Alkalicarbonat umgewandelt wird. Dies kann direkt im Anschluss an die Auskristallisation des Hydrogencarbonats im Abscheidebecken vorgenommen werden oder separat von dem beschriebenen Elektrolysesystem erfolgen.

[0043] Alternativ zur Temperaturmethode der Auskristallisation oder zur temperaturunterstützten Auskristallisation oder auch in Kombination mit dieser kann der Prozess so gefahren werden, dass der pH-Wert im Kathodenraum im oberen Limit der Reaktion um 8 oder höher gehalten wird, so dass das Gleichgewicht zunächst zugunsten von Natriumcarbonat verschoben ist:



[0044] Dazu muss die Kohlenstoffdioxidzufuhr in das System sehr gut kontrolliert werden, um in dieses basische Regime zu gelangen und dieses zu halten. Im Abscheidebecken würde dann der pH-Wert zur optimalen Abscheidung des Natriumhydrogencarbonats durch Einblasen von Kohlenstoffdioxid gesenkt und somit die Gleichgewichtsreaktion wieder zugunsten von Natriumhydrogencarbonat verschoben.

[0045] Das Verfahren ist aber nicht auf Natriumhydrogencarbonat beschränkt. Beispielsweise kann auch Kaliumhydrogencarbonat in diesem Verfahren hergestellt werden. Analog zum beschriebenen Abscheideverfahren für Natrium-

hydrogencarbonat kann auch das Kaliumhydrogencarbonat aus einem reinen Kaliumhydrogencarbonat-elektrolyten durch Absenken der Temperatur im Abscheidebecken auskristallisiert werden. Bei 20°C beträgt die Löslichkeit von Kaliumhydrogencarbonat 337 g/l, bei 60°C 600 g/l.

[0046] Etwas anders muss vorgegangen werden, wenn ein zusätzliches Leitsalz, z.B. Kaliumsulfat (K_2SO_4) eingesetzt werden soll. Dieses hat eine geringere Löslichkeit von 111,1 g/l bei 20°C und 250 g/l bei 100°C, was dazu führt, dass im gemischten Elektrolyten immer zunächst das Kaliumsulfat ausfallen würde. Um das Kaliumhydrogencarbonat ($KHCO_3$) aus einem Elektrolyten, der sowohl Kaliumsulfat als auch Kaliumhydrogencarbonat enthält, zu gewinnen, muss folgendermaßen vorgegangen werden: Im Abscheidebecken AB kristallisiert bevorzugt Kaliumsulfat K_2SO_4 aus, welches im Anschluss, also in Kreislaufrichtung nach dem Abscheidebecken AB, dem Elektrolyten wieder zugeführt werden kann. Das Elektrolytvolumen, dem das Kaliumsulfat K_2SO_4 bereits entzogen wurde, wird dann, bevorzugt in einem weiteren Abscheidebecken, aufkonzentriert, d.h. der Kaliumhydrogencarbonatlösung wird z.B. durch Abkühlung das Wasser entzogen, um das kristalline Material zu erhalten.

[0047] Prinzipiell ist dieses Verfahren auch für andere Kationen bzw. Mischungen von Kationen anwendbar. Durch die Migration der Kationen konzentriert sich der Katholyt dabei so weit auf, bis sich das am schwersten löslichste Salz oder Doppelsalz abscheidet. Dabei ist wichtig, dass der Prozess der Aufkonzentration und Abscheidung nicht im Kathodenraum also nicht in der Elektrolysezelle selbst erfolgt, sondern der Katholyt dafür in ein im Elektrolysesystem integriertes Abscheidebecken transportiert wird. Über einen weiteren zusätzlichen physikalischen oder chemischen Unterschied zwischen Elektrolysezelle und Abscheidebecken, also z.B. über einen Temperatur-, pH-Wert- oder Druckgradienten wird die Abscheidung im Abscheidebecken erreicht oder begünstigt. Eine geeignete Druckdifferenz zwischen Elektrolysezelle und Abscheidebecken kann bis zu 100 bar betragen. Bevorzugt würde eine Druckdifferenz zwischen 2 bar und 20 bar gewählt werden. Ein erhöhter Druck im Abscheidebecken würde die Hydrogencarbonatbildung begünstigen.

[0048] Auf Anodenseite sind grundsätzlich auch alternative Anodenreaktionen denkbar, allerdings ist die Kopplung mit der Chlorproduktion die wirtschaftlich sinnvollste, da der Chlormarkt bei ca. 75 Millionen Tonnen pro Jahr liegt. Die heutige Produktion an Natriumhydrogencarbonat ($NaHCO_3$) liegt bei ca. 50 Millionen Tonnen im Jahr, die bisher über den energetisch ungünstigen Solvay-Prozess hergestellt werden.

[0049] Mit dem beschriebenen Elektrolysesystem und Reduktionsverfahren ist es möglich, elektrochemisch kontinuierlich und gleichzeitig drei Wertstoffe zu erzeugen: An der Kathode wird aus der Kohlenstoffdioxid-Reduktion ein Wertstoff wie Kohlenmonoxid, Ethylen, Methan, Ethanol oder Monoethylenglykol gewonnen, als Folgeprodukt dieser Reduktion entstehend im Kathodenraum Natriumhydrogencarbonat und/oder Natriumcarbonat als Koppelprodukt und auf Anodenseite wird Chlor produziert.

[0050] Beispiele und Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden noch in exemplarischer Weise mit Bezug auf die Figuren 1 bis 6 der angehängten Zeichnung beschrieben:

Figur 1 zeigt in schematischer Darstellung ein nichterfindungsgemäßes Elektrolysesystem mit Kohlenstoffdioxid-Reservoir und Abscheidebecken,

Figur 2 zeigt in schematischer Darstellung ein nichterfindungsgemäßes Elektrolysesystem mit Gasdiffusionselektrode,

Figur 3 zeigt in schematischer Darstellung einen PEM-Aufbau einer Elektrolysezelle,

Figur 4 zeigt in schematischer Darstellung eine PEM-Halbzelle gekoppelt mit einer Gasdiffusionselektrode,

Figur 5 zeigt in schematischer Darstellung eine PEM-Halbzelle gekoppelt mit einer hinterströmten Kathode und

Figur 6 zeigt ein Hagg-Diagramm.

[0051] In den Figuren 1 und 2 sind in schematischer Darstellung Beispiele für nicht-erfindungsgemäße Elektrolysesysteme zur Kohlenstoffdioxidreduktion gezeigt, welche gleichermaßen als Flussdiagramme für den beschriebenen Reduktionsprozess gelesen werden können. Auf der linken Seite ist jeweils der Anolytkreislauf AK, auf der rechten Seite der Katholytkreislauf KK gezeigt. Verbunden sind diese beiden Kreisläufe AK, KK über den Elektrolyseur E1, E2, dessen Anodenraum AR und Kathodenraum KR über eine Membran M miteinander verbunden bzw. über diese voneinander getrennt sind. Als Membran M wird bevorzugt eine kationenleitende Membran M eingesetzt. Im Anodenraum AR ist eine Anode A, im Kathodenraum KR eine Kathode K angeordnet, welche über eine Spannungsquelle U elektrisch verbunden sind. Beide Kreisläufe AK, KK weisen bevorzugt jeweils eine Pumpe P1, P2 auf, welche die Elektrolyten durch den Elektrolyseur pumpen. Zusätzlich können Einrichtungen N1, N2, N3 in beiden Kreisläufen AK, KK an unterschiedlicher Stelle der Flussrichtung vorhanden sein, welche zusätzliche Zu- oder Abflüsse oder als Pufferreservoirs sein können.

Im Anolytkreislauf AK ist zumindest eine Gasabscheideeinrichtung G2 mit einem Produktauslass PA2 vorgesehen, über welche das Produkt Chlorgas Cl_2 entnommen werden kann. Im Katholytkreislauf KK ist ebenso zumindest eine Gasabscheideeinrichtung G1 mit Produktauslass PA1 vorgesehen, über welche beispielsweise das Elektrolyseprodukt Kohlenstoffmonoxid CO , beispielsweise auch Wasserstoff H_2 entnommen werden kann. Aber auch weitere Elektrolyseprodukte, wie Ethylen, Methan, Ethanol, Monoethylenglykol können über diesen oder beispielsweise über einen weiteren Produktauslass dem System entnommen werden. Der Elektrolyseur E1, E2 weist beispielsweise eine Gasdiffusionselektrode GDE für den Kohlenstoffdioxideinlass auf.

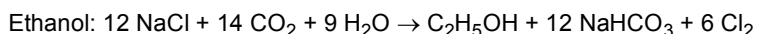
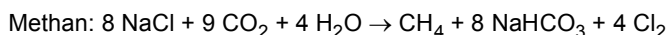
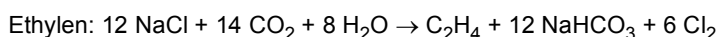
[0052] Im Fall des in Figur 1 gezeigten Elektrolyseurs E1 ist ein Zweikammeraufbau gewählt und das Kohlenstoffdioxid CO_2 wird über ein Reservoir $\text{CO}_2\text{-R}$ und in Kreislaufrichtung vor dem Kathodenraum KR in den Elektrolyten eingebracht. Der Katholytkreislauf KK weist in beiden gezeigten Fällen ein Abscheidebecken AB auf, welches direkt in den Kreislauf eingebunden sein kann oder durch welches nur ein Teil des Katholytvolumens geführt wird. Dazu kann, wie in den Figuren 1 und 2 gezeigt, ein Abzweig des Kreislaufs KK vorgesehen sein. Das Abscheidebecken AB oder mehrere hintereinandergeschaltete Abscheidebecken, können beispielsweise mit einer Kühleinrichtung oder mit einem Pufferreservoir PR verbunden sein, so dass die Auskristallisation des Hydrogencarbonats durch Einstellen einer Temperaturdifferenz, Druckdifferenz oder pH-Wertdifferenz zum Elektrolyseur E1, E2 begünstigt wird. Des Weiteren weist das Abscheidebecken AB einen Produktauslass PA3 auf. Mehrere hintereinandergeschaltete Abscheidebecken würden jeweils einen Produktauslass aufweisen.

[0053] In den Figur 1 und 2 sind also Elektrolysesysteme gezeigt, wie sie für eine Ausführung des erfindungsgemäßen Reduktionsverfahrens eingesetzt werden können. In diesem Aufbau wird darauf geachtet, dass separate Anolyt- AK und Katholytkreise KK vorhanden sind. Die verwendeten Elektrolyte werden dann kontinuierlich durch die Elektrolysezelle E1, E2, d.h. durch den Anodenraum AR und durch den Kathodenraum KR gepumpt. Dazu sind in dem Aufbau in jedem der beiden Kreisläufe AK, KK jeweils eine Pumpe P1, P2 vorgesehen. Der Aufbau kann Materialien aus Kunststoff, kunststoffbeschichtetes Metall oder Glas aufweisen. Als Vorratsgefäße können Glaskolben eingesetzt werden, die Zelle selbst ist bspw. aus PTFE, die Schläuche aus Neopren.

[0054] Der Elektrolyseur E1, E2, wie er in den gezeigten Elektrolysesystemen verbaut ist, kann auch einen anderen Aufbau aufweisen, wie er beispielsweise in den Figuren 3 bis 5 gezeigt ist. Eine alternative Elektrolysezelle ist die nach dem Polymerelektrolytmembranaufbau (PEM-Aufbau). In diesem Fall liegt zumindest eine Elektrode direkt an der Polymerelektrolytmembran PEM an. Entsprechend kann die Elektrolysezelle als PEM-Halbzelle ausgestaltet sein, wie in den Figuren 4 und 5 gezeigt, in denen die Anodenseite als PEM-Halbzelle ausgestaltet ist, also die Anode A in direktem Kontakt mit der Membran PEM angeordnet ist und der Anodenraum AR auf der membranabgewandten Seite der Anode A angeordnet ist.

[0055] In den Fällen, wie in Figur 4 und 5 gezeigt, ist die Kathode K porös und zumindest teilweise gasdurchlässig und/oder elektrolytdurchlässig ausgeführt. In der Figur 4 ist die Anoden-PEM-Halbzelle mit einer Gasdiffusionselektrode GDE zum Einbringen des Kohlenstoffdioxids CO_2 in den Kathodenraum KR kombiniert. Außerdem ist in der Figur 5 eine hinterströmte Kathode K gezeigt, deren Kathodenraum KR über die Kathode K mit einem Gasreservoir verbunden ist. Das Gasreservoir weist dabei seinerseits zumindest einen Gaseinlass GE und gegebenenfalls Gasauslass GA auf. Eine solche Ausführungsform wird bisher beispielsweise als Sauerstoffverzehrelektrode eingesetzt, z.B. bei der Herstellung von Natronlauge. Dann würde die Kathode K mit Sauerstoff hinterströmt. Die Sauerstoffverzehrkathode kann beispielsweise dazu eingesetzt werden, die Wasserstoffbildung H_2 im Kathodenraum KR zu vermeiden zugunsten einer Reaktion hin zu Wasser H_2O . Dabei senkt die Wasserbildungsenergie die notwendige Systemspannung U und bewirkt somit einen geringeren Energieverbrauch des Elektrolysesystems. Da die Kathode K einer Sauerstoffverzehrelektrode vornehmlich aus Silber besteht, kann sie auch die Kohlenstoffdioxidreduktion katalysieren. Wird kein Sauerstoff zur Verfügung gestellt, kann die Sauerstoffverzehreaktion nicht ablaufen. Stattdessen findet die Kohlenstoffdioxidreduktion zu Kohlenstoffmonoxid CO mit einer gewissen Wasserstoffbildung statt.

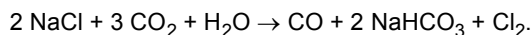
[0056] Wird beispielsweise als Alkalimetall Natrium gewählt, laufen bei Einsatz einer kupferhaltigen Kathode K folgende Reaktionen im Kathodenraum KR ab:



Monoethylenglykol:



[0057] Bei einer silberhaltigen Kathode K würde folgende Reaktion an der Kathode K ablaufen:
Kohlenstoffmonoxid:



[0058] Diese Gleichungen beschreiben den Summenprozess in der Elektrolysezelle. Das Chlorgas Cl_2 entsteht, wie beschrieben, durch Oxidation der Chloridanionen Cl^- an der Anode A, die anderen Elektrolyseprodukte entstehen an der Kathode K bzw. durch Folgereaktionen im Kathodenraum KR.

[0059] Das Beispiel Natrium ist besonders geeignet, da sich das Natriumhydrogencarbonat sehr gut aus dem Elektrolyten abscheiden lässt. Außerdem handelt es sich bei Natriumhydrogencarbonat und Natriumcarbonat um wichtige, häufig benötigte chemische Wertstoffe. Die weltweite jährliche Natriumcarbonatproduktion liegt bei etwa 50 Millionen Tonnen, wie beispielsweise dem Roskill-Marktbericht "Soda Ash: Market Outlook to 2018", available from Roskill Information Services Ltd, E-Mail: info@roskill.co.uk, www.roskill.co.uk/soda-ash, zu entnehmen ist.

[0060] Die Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 in Wasser H_2O ist vergleichsweise gering und zeigt auch eine starke Temperaturabhängigkeit, s. Tabelle 2.

Tabelle2

Molekularformel	KHCO_3	K_2SO_4	K_3PO_4	KI	KBr	KCl	NaHCO_3	Na_2SO_4
Molarmasse in g/mol	100.1	174.3	212.3	166.0	119.0	74.6	84.01	142.04
Löslichkeit in H_2O bei 20°C:								
In g/l	337	111	900	1400	678	344	96	170
In mol/l	3.37	0.64	4.24	8.43	5.70	4.61	1.19	1.14
Leitfähigkeiten σ in mS/cm:								
Bei 0.05M	4.8	9.9	17.3	7.2	7.7	7.4	5.8	14.8
Bei 0.1M	9.1	19.2	30.1	14.0	14.3	13.8	28.1	51.6
Bei 0.5M	38.9	(69.9)	108	65.2	67.5	62.8		

[0061] In der Tabelle 2 sind weitere Salze, Kaliumhydrogencarbonat KHCO_3 , Kaliumsulfat K_2SO_4 , Kaliumphosphat K_3PO_4 , Kaliumiodid KI, Kaliumbromid KBr, Kaliumchlorid KCl, Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 , Natriumsulfat Na_2SO_4 aufgeführt, die bevorzugt eingesetzt werden können. Aber auch andere Sulfate, Phosphate, Iodide oder Bromide können zur Erhöhung der Leitfähigkeit im Elektrolyten eingesetzt werden. Durch ständiges Zuführen des Kohlenstoffdioxids müssen Carbonate bzw. Hydrogencarbonate nicht zugeführt werden, sondern werden im Betrieb im Kathodenraum KR gebildet.

[0062] Die Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 in Wasser beträgt 69 g/l bei 0°C, 96 g/l bei 20°C, 165 g/l bei 60°C und 236 g/l bei 100°C. Natriumcarbonat Na_2CO_3 löst sich hingegen vergleichsweise gut, dessen Löslichkeit liegt bei 217 g/l bei 20°C. Bei fortlaufender Elektrolyse neigt also das Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 zu einer Auskristallisation in der Elektrolysezelle E1, E2. Dem kann über eine erhöhte Temperatur, wie sie ohnehin durch den Betrieb des Systems entsteht und auch durch eine entsprechende pH-Wertpufferung entgegengewirkt werden. Das Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 soll erst im Abscheidebecken AB aus dem Elektrolyten auskristallisieren. Durch das Umpumpen des Elektrolyten in einen Kreislauf KK wird das im Kathodenraum KR gebildete Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 aus diesem herausgeführt und der Katholytkreislauf KK kann durch ein Abscheidebecken AB hindurch verlaufen oder es erfolgt ein Abzweig eines Teilvolumens des Katholyten in ein Abscheidebecken AB, in dem z.B. durch die Abkühlung des Elektrolyten das Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 auskristallisiert und somit gewonnen werden kann. Da sich die Elektrolysezellen E1, E2 im Betrieb durch Prozessverluste ohnehin stark erwärmen, kann es zur effektiven Auskristallisation auf Temperaturdifferenzen von bis zu 70 K zwischen Kathodenraum KR und Abscheidebecken AB kommen. Bevorzugt wird in einem Bereich zwischen 30 K und 50 K Temperaturdifferenz gearbeitet. Insbesondere mit einer Temperaturdifferenz von mindestens 15 K oder sogar mindestens 20 K.

[0063] Enthält der Katholyt noch weitere Zusätze zur Leitfähigkeitssteigerung und damit Erhöhung der Energieeffizienz, minimiert also ein zusätzliches Leitsalz die ohmschen Verluste im Elektrolyten, muss dies bei der Auskristallisation des Natriumhydrogencarbonats NaHCO_3 berücksichtigt werden, um ein möglichst reines Produkt zu erhalten. Bevorzugt wird ein Hydrogensulfat HSO_4^- oder Sulfat SO_4^{2-} als Leitzusatz eingesetzt. Dies kann beispielsweise Natriumsulfat Na_2SO_4 oder Natriumhydrogensulfat NaHSO_4 sein. Die Löslichkeit von Natriumhydrogensulfat NaHSO_4 beträgt 1080 g/l bei 20°C und die von Natriumsulfat Na_2SO_4 beträgt 170 g/l bei 20°C, s. Tabelle 2. Bei diesem großen Löslichkeitsunterschied zu Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 ist gewährleistet, dass im Abscheidebecken bevorzugt Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 auskristallisiert. Diese Variante des Reduktionsverfahrens hat den immensen Vorteil, dass dieses im Grunde den für die Natriumhydrogencarbonatherstellung bislang standardmäßig eingesetzten Solvay-Prozess ersetzen kann. Das Solvay-Verfahren zur Natriumhydrogencarbonatherstellung hat nämlich einen großen Nachteil,

nämlich dass es sehr große Mengen an Wasser verbraucht. Außerdem werden pro Kilogramm Soda, also Natriumcarbonat Na_2CO_3 , in etwa auch ein Kilogramm unverwendbares Kalziumchlorid CaCl_2 erzeugt, welches zumeist ins Abwasser und damit in Flüsse und Meere abgegeben wird. Bei einer Jahresherstellung von 50 Millionen Tonnen Natriumcarbonat Na_2CO_3 beträgt dies also auch in etwa 50 Millionen Tonnen Kalziumchlorid CaCl_2 .

[0064] Die neben dem Solvay-Prozess verfügbaren natürlichen Quellen für Soda Na_2CO_3 reichen bei Weitem nicht aus. Natriumhydrogencarbonat NaHCO_3 kommt als natürliches Mineral Nahcolith in den Vereinigten Staaten von Amerika vor. Es tritt meist feinverteilt in Ölschiefer auf und kann dann als Beiprodukt der Ölförderung gewonnen werden. Ein Bergbau besonders reicher Nahcolith-Horizonte wird im Bundesstaat Colorado betrieben. Die jährliche Förderung jedoch lag im Jahre 2007 bei lediglich 93.440 Tonnen. Außerdem kommt es beispielsweise in Sodaseen in Ägypten, in der Türkei im Van-See, in Ostafrika, z. B. im Lake Natron und andere Seen des ostafrikanischen Grabens, in Mexiko, in Kalifornien (USA), und als Trona ($\text{Na}(\text{HCO}_3) \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) in Wyoming (USA), Mexiko, Ostafrika und in der südlichen Sahara vor.

[0065] In der Figur 6 ist zur Verdeutlichung der Abhängigkeit von den Konzentrations- und pH-Wertparametern ein Beispiel für ein Hägg-Diagramm einer 0,05 molaren Lösung von Kohlenstoffdioxid CO_2 gezeigt. In einem mittleren pH-Wert Bereich liegen Kohlenstoffdioxid CO_2 und dessen Salze nebeneinander vor. Während im stark basischen Kohlenstoffdioxid CO_2 bevorzugt als Carbonat CO_3^{2-} , im mittleren pH-Wert-Bereich bevorzugt als Hydrogencarbonat HCO_3^- vorliegt, kommt es bei niedrigen pH-Werten im sauren Milieu zur Austreibung der Hydrogencarbonationen aus der Lösung in Form von Kohlenstoffdioxid CO_2 .

Patentansprüche

1. Reduktionsverfahren zur Kohlenstoffdioxid-Verwertung mittels eines Elektrolysesystems, bei dem ein Wasser und Hydroxidionen umfassender Katholyt und Kohlenstoffdioxid (CO_2) in einen Kathodenraum (KR) eingebracht und in Kontakt mit einer Kathode (K) gebracht werden, bei dem an der Kathode (K) Kohlenstoffdioxid (CO_2) reduziert wird, bei dem ein Anolyt, welcher Chloridanionen (Cl^-) aufweist, in einen Anodenraum (AR) eingebracht und in Kontakt mit einer Anode (A) gebracht wird, bei dem an der Anode (A) Chloridanionen (Cl^-) zu Chlor (Cl_2) oxidiert werden und dieses als Chlorgas über eine Gasabtrennungseinrichtung aus dem Anolyten abgetrennt wird, bei dem der Anolyt Alkalikationen aufweist, die durch eine kationenleitende Membran in den Katholyten migrieren, wobei überschüssiges Kohlenstoffdioxid im Kathodenraum mit den Hydroxidionen zu Carbonat und/oder Hydrogencarbonat reagiert, welche mit den durch die Membran in den Katholyt gewanderten Alkalikationen zu Alkali-Hydrogencarbonat und/oder Alkali-Carbonat reagieren, und bei dem zumindest ein Teil des Katholytvolumens in ein Abscheidebecken eingeleitet wird und dort das Alkali-Hydrogencarbonat und/oder Alkali-Carbonat auskristallisiert, wobei
 - die Kathode (K) eine silberhaltige Kathode (K) ist und aus dem Kohlenstoffdioxid und dem Katholyten überwiegend Kohlenstoffmonoxid, Hydroxidionen und nur wenig Wasserstoff als Produkte bildet; oder wobei
 - die Kathode (K) eine kupferhaltige Kathode (K) ist und aus dem Kohlenstoffdioxid und dem Katholyten Ethylen, Methan, Ethanol und/oder Monoethylenglykol und Hydroxidionen als Produkte bildet.
2. Reduktionsverfahren nach Anspruch 1, bei dem beim Einleiten des zumindest einen Teils des Katholytvolumens in das Abscheidebecken das eingeleitete Katholytvolumen dort um wenigstens 15 Kelvin, bevorzugt wenigstens 20 Kelvin abgekühlt wird.
3. Reduktionsverfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, bei dem beim Einleiten des zumindest einen Teils des Katholytvolumens in das Abscheidebecken der pH-Wert des eingeleiteten Katholytvolumens mittels Einblasen von Kohlenstoffdioxid (CO_2) von über 8 auf einen pH-Wert von 6 oder weniger abgesenkt wird.
4. Reduktionsverfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem beim Einleiten des zumindest einen Teils des Katholytvolumens in das Abscheidebecken ein Alkali-Hydrogencarbonat aus dem eingeleiteten Katholytvolumen auskristallisiert wird, welches im Anschluss durch Erhitzen in ein Alkali-Carbonat umgewandelt wird.

Claims

1. Reduction process for carbon dioxide utilization by means of an electrolysis system,

in which a catholyte comprising water and hydroxide ions, and carbon dioxide (CO₂) are introduced into a cathode space (KR) and brought into contact with a cathode (K),
 in which carbon dioxide (CO₂) is reduced at the cathode (K),
 in which an anolyte including chloride anions (Cl⁻) is introduced into an anode space (AR) and brought into contact
 5 with an anode (A),
 in which chloride anions (Cl⁻) are oxidized at the anode (A) to chlorine (Cl₂) and the latter is separated from the anolyte as chlorine gas by means of a gas separation unit,
 in which the anolyte includes alkali metal cations that migrate into the catholyte through a cation-conducting mem-
 brane,
 10 wherein excess carbon dioxide reacts in the cathode space with the hydroxide ions to give carbonate and/or hydro-
 gencarbonate, which react with the alkali metal cations that have migrated into the catholyte through the membrane
 to give alkali metal hydrogencarbonate and/or alkali metal carbonate, and
 in which at least a portion of the catholyte volume is introduced into a deposition tank, where the alkali metal
 hydrogencarbonate and/or alkali metal carbonate crystallizes out,
 15 wherein

- the cathode (K) is a silver-containing cathode (K), and the carbon dioxide and the catholyte form predominantly carbon monoxide, hydroxide ions and only a little hydrogen as products; or wherein
- the cathode (K) is a copper-containing cathode (K), and the carbon dioxide and the catholyte form ethylene,
 20 methane, ethanol and/or monoethylene glycol and hydroxide ions as products.

2. Reduction process according to Claim 1, in which, on introduction of at least a portion of the catholyte volume into the deposition tank, the catholyte volume introduced is cooled down therein by at least 15 kelvin, preferably at least
 25 20 kelvin.
3. Reduction process according to Claim 1 or Claim 2, in which, on introduction of at least a portion of the catholyte volume into the deposition tank, the pH of the catholyte volume introduced is lowered from above 8 to a pH of 6 or less by blowing in carbon dioxide (CO₂).
- 30 4. Reduction process according to any of Claims 1 to 3, in which, on introduction of at least a portion of the catholyte volume into the deposition tank, an alkali metal hydrogencarbonate is crystallized out of the catholyte volume introduced and is subsequently converted to an alkali metal carbonate by heating.

35 Revendications

1. Procédé de réduction pour la valorisation du dioxyde de carbone au moyen d'un système d'électrolyse,
 dans lequel on introduit un catholyte comprenant de l'eau et des ions hydroxyde et du dioxyde de carbone (CO₂)
 dans un compartiment (KR) cathodique et on les met en contact avec une cathode (K),
 40 dans lequel on réduit du dioxyde de carbone (CO₂) à la cathode (K),
 dans lequel on introduit un anolyte, qui a des anions chlorure (Cl⁻) dans un compartiment (AR) anodique et on le met en contact avec une anode (A),
 dans lequel on oxyde à l'anode (A) des anions chlorure (Cl⁻) en chlore (Cl₂) et on sépare celui-ci sous forme de
 chlore gazeux de l'anolyte par un dispositif de séparation de gaz, dans lequel l'anolyte a des cations de métal alcalin,
 45 qui migrent dans le catholyte en passant à travers une membrane conductrice de cations,
 dans lequel du dioxyde de carbone en excès réagit dans le compartiment cathodique sur les ions hydroxyde pour
 donner du carbonate et/ou du bicarbonate, qui réagissent sur les cations de métal alcalin ayant migrés dans le
 catholyte à travers la membrane pour donner du bicarbonate de métal alcalin et/ou du carbonate de métal alcalin, et
 dans lequel on envoie une partie du volume du catholyte dans un bassin de décantation et on y recristallise le
 50 bicarbonate de métal alcalin et/ou le carbonate de métal alcalin,
 dans lequel

- la cathode (K) est une cathode (K) contenant de l'argent et forme, à partir du dioxyde de carbone et du catholyte, principalement du monoxyde de carbone, des ions hydroxyde et seulement peu d'hydrogène comme produits ;
 55 ou dans lequel
- la cathode (K) est une cathode (K) contenant du cuivre et forme, à partir du dioxyde de carbone et du catholyte, de l'éthylène, du méthane, de l'éthanol et/ou du monoéthylène glycol et des ions hydroxyde comme produits.

EP 3 292 232 B1

2. Procédé de réduction suivant la revendication 1, dans lequel lors de l'envoi d'au moins une partie du volume du catholyte dans le bassin de décantation, on y refroidit le volume de catholyte envoyé d'au moins 15 Kelvin, de préférence d'au moins 20 Kelvin.

5 3. Procédé de réduction suivant la revendication 1 ou la revendication 2, dans lequel, lorsqu'on envoie la au moins une partie du volume du catholyte dans le bassin de décantation, on abaisse le pH du volume de catholyte envoyé au moyen d'une insufflation de dioxyde de carbone (CO_2) de plus de 8 à un pH de 6 ou moins.

10 4. Procédé de réduction suivant l'une des revendications 1 à 3, dans lequel, lorsque l'on envoie la au moins une partie du volume du catholyte dans le bassin de décantation, on recristallise un bicarbonate de métal alcalin dans le volume de catholyte envoyé, que l'on transforme ensuite par chauffage en carbonate de métal alcalin.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

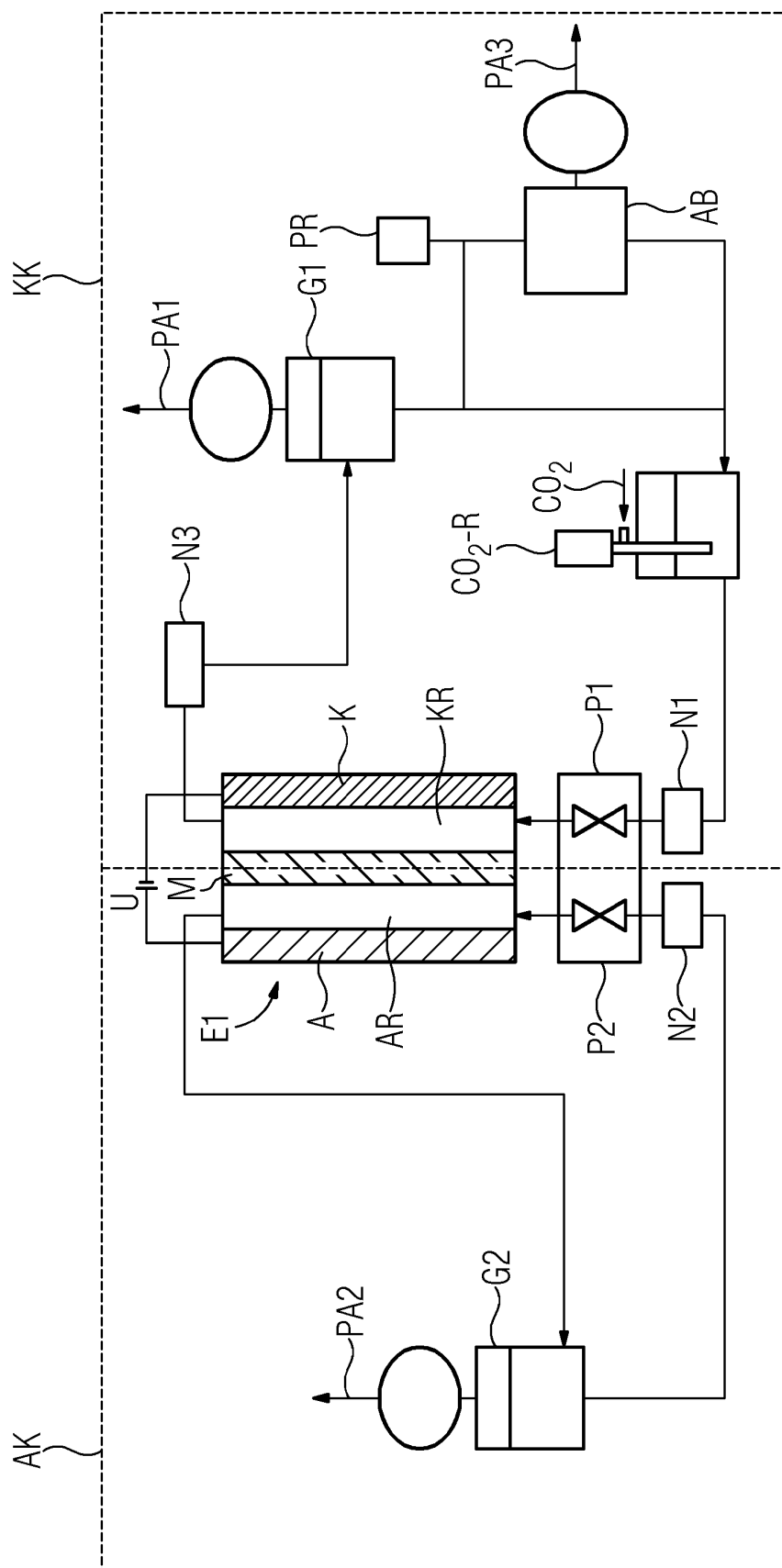


FIG 1

FIG 2

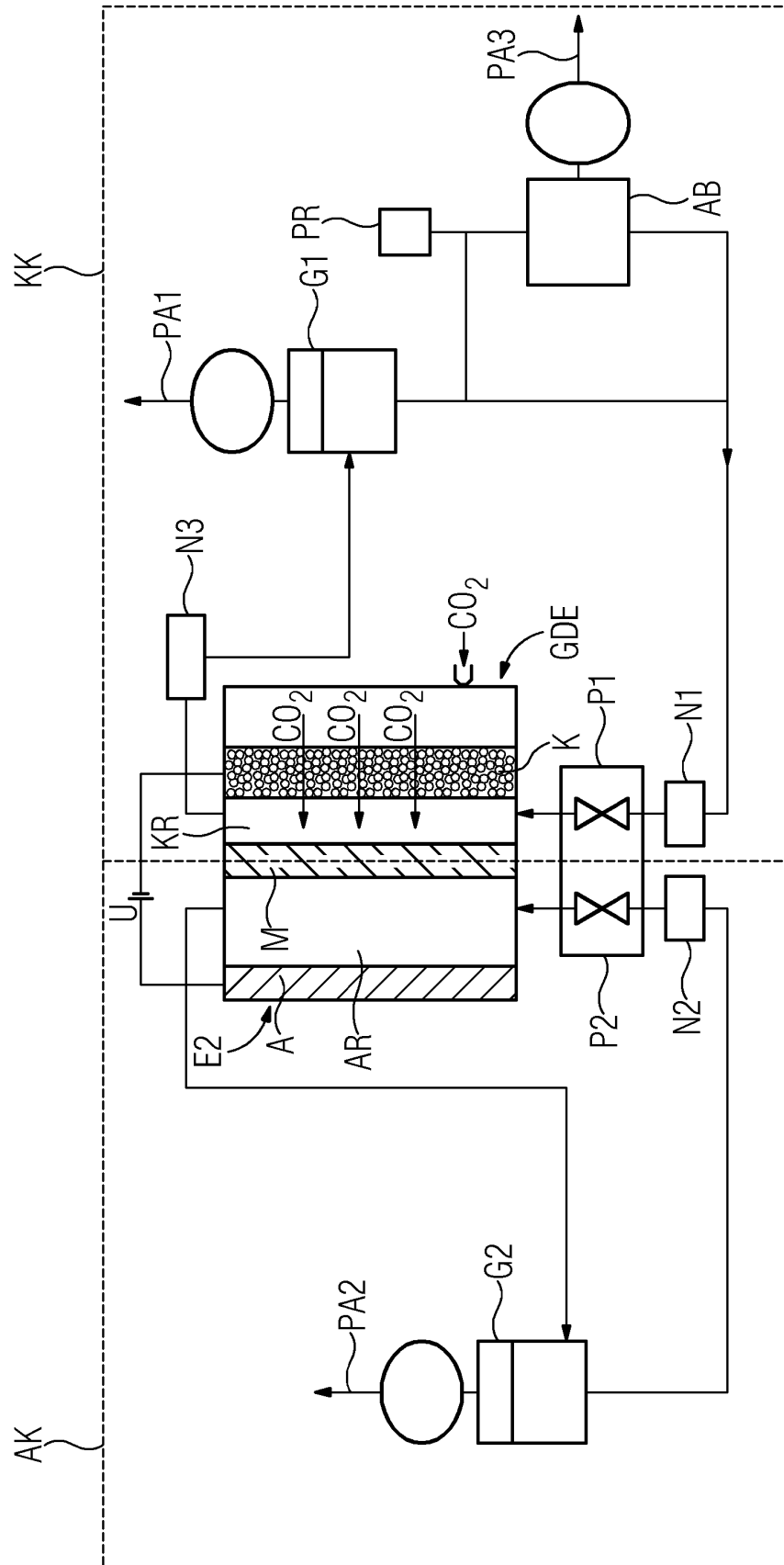


FIG 3

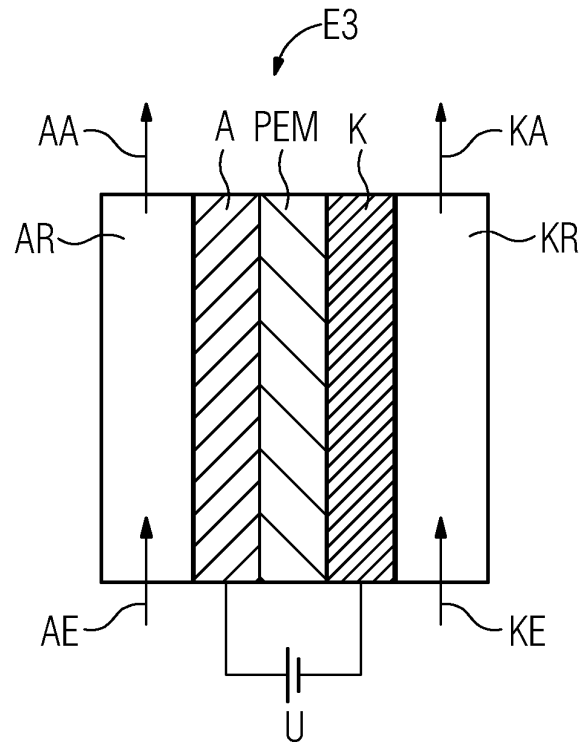


FIG 4

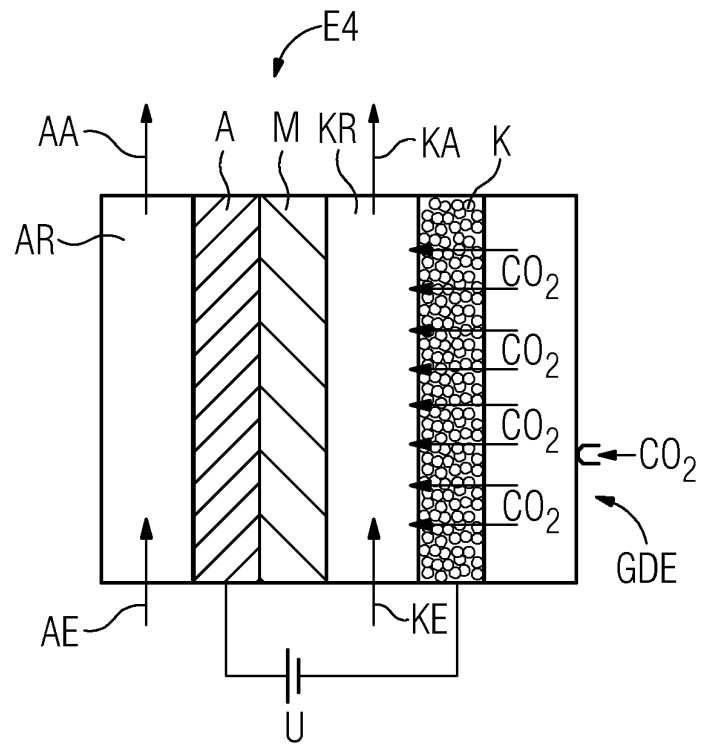


FIG 5

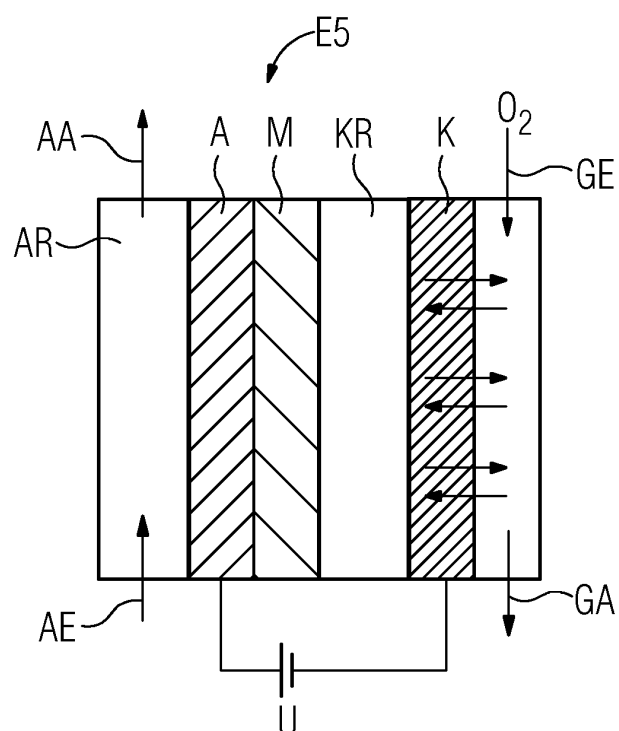
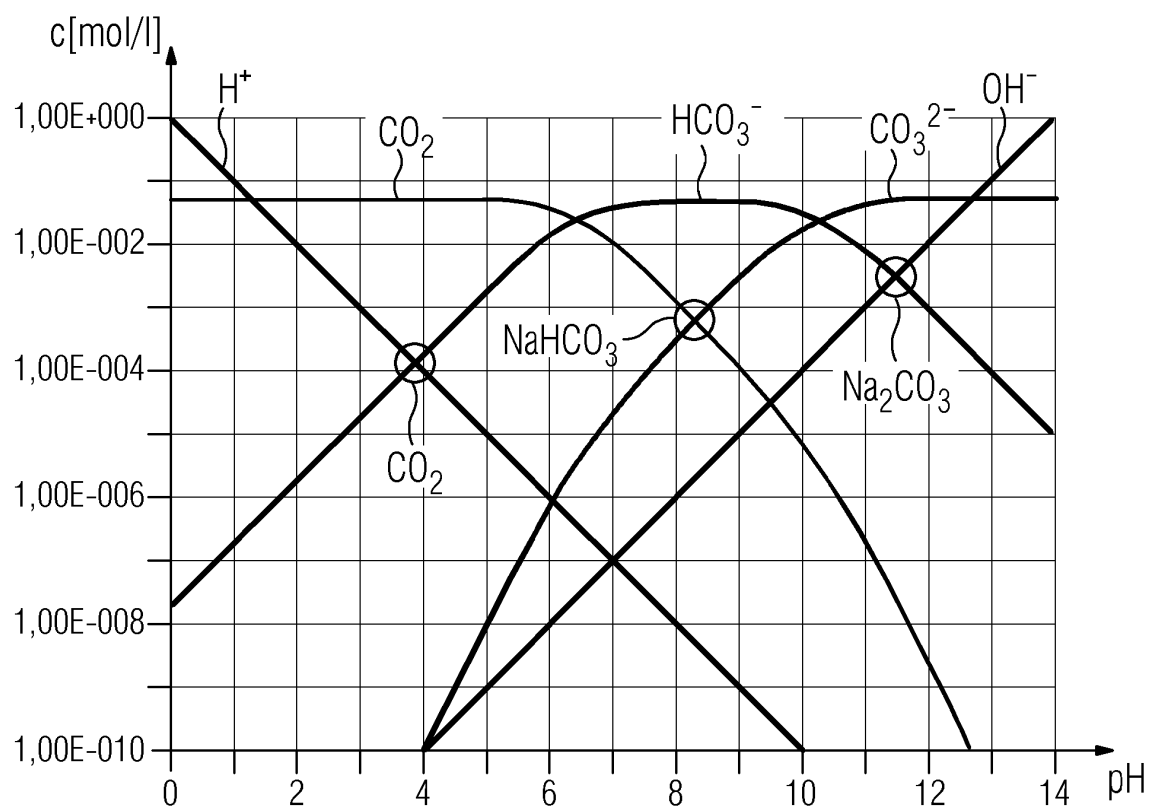


FIG 6



IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 2012228147 A1 [0005]
- US 3959094 A [0005]
- US 2008223727 A1 [0005]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Modern Aspects of Electrochemistry. Springer, 2008, 89-189 [0006]
- Soda Ash: Market Outlook to 2018. Roskill Information Services Ltd [0059]