

(19)



(11)

EP 3 445 893 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
01.04.2020 Patentblatt 2020/14

(51) Int Cl.:
C25B 1/00 (2006.01) **C25B 3/04** (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01) **C25B 15/02** (2006.01)
C25B 15/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **17724054.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2017/061924

(22) Anmeldetag: **18.05.2017**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2018/001636 (04.01.2018 Gazette 2018/01)

(54) ANORDNUNG FÜR DIE KOHLENDIOXID-ELEKTROLYSE

ARRANGEMENT FOR THE ELECTROLYSIS OF CARBON DIOXIDE

AGENCEMENT POUR L'ÉLECTROLYSE DE DIOXYDE DE CARBONE

(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: **30.06.2016 DE 102016211824**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
27.02.2019 Patentblatt 2019/09

(73) Patentinhaber: **Siemens Aktiengesellschaft
80333 München (DE)**

(72) Erfinder:
• **JEANTY, Philippe
80802 München (DE)**

- **MAGORI, Erhard
85622 Feldkirchen (DE)**
- **SCHERER, Christian
85716 Unterschleissheim (DE)**
- **TAWIL, Angelika
80935 München (DE)**
- **WIESNER-FLEISCHNER, Kerstin
85635 Höhenkirchen-Siegertsbrunn (DE)**
- **VON SICARD, Oliver
81541 München (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
DE-A1-102013 105 605 DE-A1-102013 226 357
US-A1- 2013 186 771 US-A1- 2014 291 163

EP 3 445 893 B1

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).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Anordnung für die Kohlendioxid-Elektrolyse gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 1.

[0002] Durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen wird momentan etwa 80% des weltweiten Energiebedarfs gedeckt. Durch diese Verbrennungsprozesse wurden im Jahr 2011 weltweit circa 34000 Millionen Tonnen Kohlendioxid (CO₂) in die Atmosphäre emittiert. Diese Freisetzung ist der einfachste Weg, auch große Mengen an CO₂ (große Braunkohlekraftwerke über 50000 t pro Tag) zu entsorgen.

[0003] Die Diskussion über die negativen Auswirkungen des Treibhausgases CO₂ auf das Klima hat dazu geführt, dass über eine Wiederverwertung von CO₂ nachgedacht wird. CO₂ ist ein stark gebundenes Molekül und kann daher nur schwer wieder zu brauchbaren Produkten reduziert werden.

[0004] In der Natur wird das CO₂ durch Photosynthese zu Kohlenhydraten umgesetzt. Dieser komplexe Prozess ist nur sehr schwer großtechnisch nachbildbar. Einen momentan technisch gangbaren Weg stellt die elektrochemische Reduktion des CO₂ dar. Dabei wird das Kohlendioxid unter Zufuhr von elektrischer Energie in ein energetisch höherwertiges Produkt wie beispielsweise CO, CH₄, C₂H₄ oder C₁-C₄-Alkohole umgewandelt. Die elektrische Energie wiederum stammt bevorzugt aus regenerativen Energiequellen wie Windkraft oder Photovoltaik.

[0005] Zur Elektrolyse von CO₂ werden in der Regel Metalle als Katalysatoren eingesetzt. Die Art des Metalls nimmt Einfluss auf die Produkte der Elektrolyse. So wird CO₂ beispielsweise an Ag, Au, Zn, und mit Einschränkungen an Pd, Ga, nahezu ausschließlich zu CO reduziert, wohingegen an Kupfer eine Vielzahl an Kohlenwasserstoffen als Reduktionsprodukte zu beobachten ist. Neben reinen Metallen sind auch Metalllegierungen sowie auch Gemische aus Metall und Metalloxyd, das kokatalytisch wirksam ist, von Interesse, da diese die Selektivität eines bestimmten Kohlenwasserstoffes erhöhen können.

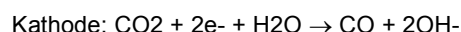
[0006] Bei der CO₂-Elektrolyse kann eine Gasdiffusionselektrode (GDE) als Kathode ähnlich wie bei der Chlor-Alkali-Elektrolyse verwendet werden, um eine Drei-Phasen-Grenze zwischen dem flüssigen Elektrolyten, dem gasförmigen CO₂ und den soliden Silber-Partikeln herzustellen. Dabei wird eine Elektrolysezelle, wie auch aus der Brennstoffzellentechnik bekannt, mit zwei Elektrolytkammern verwendet, wobei die Elektrolytkammern durch eine Ionenaustauschmembran getrennt sind.

[0007] Die Arbeitselektrode ist eine poröse Gasdiffusionselektrode. Sie umfasst ein Metallnetz, auf das eine Mischung aus PTFE, Aktivkohle, einem Katalysator und weiteren Komponenten aufgebracht ist. Sie umfasst ein Porensystem, in das die Reaktanden eindringen und an den Drei-Phasen-Grenzflächen reagieren.

[0008] Die Gegenelektrode ist ein mit Platin oder einem Iridium-Mischoxyd beaufschlagtes Blech. Die GDE steht auf der einen Seite mit dem Elektrolyten in Kontakt. Auf der anderen Seite wird sie mit CO₂ versorgt, das mit Überdruck durch die GDE durchgepresst wird (sog. konvektive Betriebsweise). Die GDE kann dabei verschiedene Metalle und Metallverbindungen enthalten, die eine katalytische Wirkung auf den Prozess haben. Die Funktionsweise einer GDE ist beispielsweise aus der EP 297377 A2, der EP 2444526 A2 und der EP 2410079 A2 bekannt.

[0009] Im Unterschied zur Chlor-Alkali-Elektrolyse und zur Brennstoffzellentechnik ist das entstehende Produkt bei der Kohlendioxid-Elektrolyse gasförmig und nicht flüssig. Weiterhin bildet das eingesetzte CO₂ mit dem aus dem Elektrolyten entstehenden Alkali- oder Erdalkalihydroxid Salze. Beispielsweise wird bei Verwendung von Kaliumsalzen als Elektrolyten KOH gebildet und es entstehen die Salze KHCO₃ und K₂CO₃. Aufgrund der Betriebsbedingungen kommt es zu einer Auskristallisierung der Salze in und auf der GDE von der Gasseite aus.

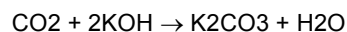
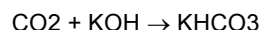
[0010] Die elektrochemische Umsetzung von CO₂ an Silberelektroden erfolgt nach der folgenden Gleichung:



mit der Gegenreaktion



[0011] Aufgrund der elektrochemischen Bedingungen erfolgt der Ladungsausgleich der chemischen Gleichungen nicht einheitlich mit H₃O⁺ oder OH⁻. Trotz saurem Elektrolyt kommt es an der GDE zu lokal basischen pH-Werten. Zum Betreiben einer alkalischen Brennstoffzellentechnik muss der eingeleitete Sauerstoff CO₂-frei sein, da sich ansonsten KHCO₃/K₂CO₃ gemäß folgenden Gleichungen bilden würde:



[0012] Der gleiche Vorgang ist nun auch bei der CO₂-Elektrolyse zu beobachten, mit dem Unterschied, dass das eingespeiste Gas nicht CO₂-frei sein kann. Als Folge davon kristallisiert nach endlicher Zeit (abhängig von der Strom-

dichte) Salz in und auf der GDE von der Gasseite aus und verstopft die Poren der GDE. Der Gasdruck steigt, die GDE wird stark belastet und reißt ab einem bestimmten Druck. Zudem werden die für den Prozess nötigen Kaliumionen dem Prozess entzogen und der Gasraum allmählich mit Salz gefüllt. Ein analoger Prozess ist mit anderen Alkali-/Erdalkalimetallen, beispielsweise Cäsium, zu beobachten.

[0013] Ein stabiler Langzeitbetrieb der Gasdiffusionselektrode im Bereich von mehr als 1000 h ist bei der CO₂-Elektrolyse nicht möglich, da das entstehende Salz die Poren der GDE verstopft und diese somit gasundurchlässig wird.

[0014] US 2014/291163 A1, US 2013/186771 A1, DE 10 2013 226357 A1 und DE 10 2013 105605 A1 offenbaren weitere Verfahren und Vorrichtungen für die CO₂ Elektrolyse.

[0015] Es ist Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Anordnung für die Kohlendioxid-Elektrolyse anzugeben, mit der ein stabiler Langzeitbetrieb unter Vermeidung der eingangs erwähnten Nachteile ermöglicht wird.

[0016] Diese Aufgabe wird durch eine Anordnung mit den Merkmalen von Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche betreffen vorteilhafte Ausgestaltungen der Anordnung.

[0017] Die erfindungsgemäße Anordnung für die Kohlendioxid-Elektrolyse umfasst eine Elektrolysezelle mit einer Anode und einer Kathode, wobei Anode und Kathode mit einer Spannungsversorgung verbunden sind, wobei die Kathode als Gasdiffusionselektrode gestaltet ist, an die auf einer ersten Seite ein Gasraum und auf einer zweiten Seite ein Kathodenraum anschließt, einen an die Elektrolysezelle anschließenden Elektrolyt-Kreislauf, zur Versorgung eines Anodenraums und des Kathodenraums mit einem flüssigen Elektrolyten, und eine Gaszuführung zur Zuführung von kohlendioxidhaltigem Gas in den Gasraum.

[0018] Weiterhin weist der Gasraum einen Auslass für Elektrolyt, Kohlendioxid und Produktgase der Elektrolyse auf und der Auslass ist über eine Drossel mit dem Elektrolytkreislauf verbunden, wobei die Drossel ausgestaltet ist, eine festlegbare Druckdifferenz zwischen Gasraum und Kathodenraum bei Durchfluss von einem Gemisch aus Produktgasen und flüssigem Elektrolyt zu bewirken.

[0019] Somit wird eine Kohlendioxid-Elektrolyse-Anlage geschaffen, die im "flow-by"-Modus arbeitet. Das Kohlendioxid wird dabei nicht durch die Kathode, also die Gasdiffusionselektrode, auf die Katholytseite durchgepresst ("flow-through"), sondern an dieser im Gasraum vorbeigeführt. Die Druckdifferenz zwischen Kathodenraum und Gasraum ist beim flow-by-Betrieb gering. Um aber einerseits genügend Elektrolyt durch die Kathode strömen zu lassen, um eine Versalzung zu verhindern und andererseits auch die Bildung eines Flüssigkeitsfilms auf der Gasraumseite der Kathode zu vermeiden, wird eine Druckdifferenz mittels der Drossel erzeugt und gehalten.

[0020] Vorteilhafte Ausgestaltungen der erfindungsgemäßen Einrichtung gehen aus den von Anspruch 1 abhängigen Ansprüchen hervor. Dabei kann die Ausführungsform nach Anspruch 1 mit den Merkmalen eines der Unteransprüche oder vorzugsweise auch mit denen aus mehreren Unteransprüchen kombiniert werden. Demgemäß können für die Anordnung noch zusätzlich folgende Merkmale vorgesehen werden:

- Die Drossel kann ein in einem Winkel von zwischen 0° und 80° zur Senkrechten angeordnetes Rohr umfassen. In einer Ausgestaltung umfasst die Drossel ein senkrecht stehendes Rohr. Das Rohr weist bevorzugt eine Länge von zwischen 60 cm und 140 cm, insbesondere zwischen 90 cm und 110 cm auf.
- Das Rohr kann drehbar angeordnet sein. Dadurch lässt sich die absolute Höhe, die das Rohr überbrückt, verändern. Dadurch wiederum wird die vom Rohr bewirkte Druckdifferenz verändert. Somit lässt sich also eine gewünschte Druckdifferenz zwischen Gasraum und Kathodenraum durch eine Drehung des Rohrs einstellen. Die maximale Druckdifferenz besteht, wenn das Rohr senkrecht steht. Ist das Rohr in die Waagrechte gedreht, ist die Druckdifferenz nahe Null.
- Das Rohr weist einen Innendurchmesser auf, der wenigstens dem doppelten Innendurchmesser der sonstigen Verbindung zwischen Gasraum und Elektrolytkreislauf entspricht. Insbesondere beträgt der Innendurchmesser das Fünffache vom Innendurchmesser der sonstigen Verbindung. Der Innendurchmesser beträgt bevorzugt weniger als das Zehnfache des Innendurchmessers der sonstigen Verbindung. Bei dem Rohr sorgt die Länge für den Betrag des hydrostatischen Drucks, die Querschnittserweiterung ermöglicht aber erst, dass sich die Flüssigkeit in diesem Rohrbereich auch hält. Dabei wird davon ausgegangen, dass die weiteren Rohrverbindungen, also insbesondere ein sonstiger Teil der Verbindung zwischen Gasraum und Elektrolytkreislauf, speziell zwischen Überlaufbehälter und Elektrolytreservoir, mit einem möglichst geringen Querschnitt realisiert ist, um einen schnellen Durchfluss zu bewirken. Durch den größeren Querschnitt des Rohrs wird die Pfropfenströmung (Flüssigpfropfen im Gasstrom) aufgerissen und die Gasblasen werden befreit.
- Der Auslass ist bevorzugt im Gasraum bodenseitig angeordnet. Dadurch kann der Elektrolyt, der vom Kathodenraum in den Gasraum tritt und an der Kathode zum Boden des Gasraums abläuft, problemlos aus dem Gasraum herausgeführt werden.

- Der Auslass kann über eine Rückverbindung mit der Gaszuführung verbunden sein.
- Es kann eine Pumpvorrichtung zur Zirkulation von Kohlendioxid und Produktgas in dem Kreislauf, der aus dem Gasraum und der Rückverbindung gebildet ist, vorhanden sein.
- Der Auslass ist zweckmäßig mit einem Überlaufbehälter verbunden. Der Auslass und ein ggfs. anschließendes Rohr führen Elektrolyt und Kohlendioxid und Produktgase. Für die weitere Arbeit der Elektrolysezelle müssen Gase und Elektrolyt aufgeteilt werden, was durch das Einleiten in den Überlaufbehälter geschieht. Am Boden des Überlaufbehälters sammelt sich der Elektrolyt und im Bereich über dem Elektrolyt das Kohlendioxid und ggfs. Produktgase. Zweckmäßig schließt die Rückverbindung zur Gaszuführung im oberen Bereich des Überlaufbehälters an, so dass das Kohlendioxid ohne Elektrolyt rückgeführt werden kann. Die Führung von Elektrolyt zum Überlaufbehälter erfolgt bevorzugt schwerkraftgetrieben.
- Der Überlaufbehälter kann separat vom Gasraum aufgebaut sein und beispielsweise über eine Rohrverbindung verbunden. Der Überlaufbehälter kann auch in den Gasraum integriert sein.
- Der Überlaufbehälter kann über eine Drossel mit dem Elektrolytkreislauf verbunden sein, wobei die Drossel ausgestaltet ist, eine festlegbare Druckdifferenz zwischen Gasraum und Kathodenraum zu bewirken. Die Druckdifferenz soll dabei nicht abhängig davon sein, ob Gas, Elektrolyt oder ein Gemisch davon die Drossel passiert. Hierdurch wird die Druckdifferenz in einem vorbestimmten Bereich gehalten. Dadurch wird ein stetiger Fluss von Elektrolyt durch die Gasdiffusionselektrode in den Gasraum aufrechterhalten, der eine Versalzung verhindert, andererseits der Fluss des Elektrolyten aber begrenzt, um die Bedeckung der Gasdiffusionselektrode mit einem Flüssigkeitsfilm zu verhindern, der die Effizienz der Elektrolyse verringern würde. Die Drossel kann beispielsweise auf einer mittleren Höhe im Überlaufbehälter angeordnet sein. Sobald der Flüssigkeitsspiegel im Überlaufbehälter diese mittlere Höhe erreicht, wird der Elektrolyt durch die Drossel abtransportiert. Der Flüssigkeitsspiegel im Überlaufbehälter wird somit konstant auf der mittleren Höhe gehalten.
- Ein erster Drucksensor kann im Gasraum vorhanden sein. Dieser gibt ein Drucksignal beispielsweise an eine Steuerungseinrichtung zur Ansteuerung der Absperrereinrichtung. Ein zweiter Drucksensor kann im Kathodenraum angeordnet sein. Dieser kann ebenfalls ein Drucksignal an die Steuerungseinrichtung geben. Aus den beiden Drucksignalen kann die Steuerungseinrichtung die Druckdifferenz bestimmen.
- Alternativ kann ein Differenzdrucksensor für Gasraum und Kathodenraum vorhanden sein. Dieser gibt direkt ein Signal für die Druckdifferenz an eine Steuerungseinrichtung.
- Die Druckdifferenz zwischen Gasraum und Kathodenraum wird bevorzugt zwischen 10 und 100 hPa gehalten. Diese leichte Druckerhöhung gaseitig lässt noch einen ausreichend guten Durchtritt des Elektrolyten durch die Gasdiffusionselektrode zu, wäscht also die Salze gut ab, und verlagert gleichzeitig die Drei-Phasen-Grenze etwas in die Gasdiffusionselektrode hinein. Es wird somit ein modifizierter flow-by Betrieb verwendet, in dem das Eduktgas leicht in die Gasdiffusionselektrode gedrückt wird. Dadurch erhöht sich die Ausbeute an Produktgas, beispielsweise Kohlenmonoxid.
- Der Gasraum kann Turbulenzpromotoren umfassen. Die Elektrolyse findet im flow-by-Betrieb statt, d.h. das Kohlendioxid wird an der Gasdiffusionselektrode vorbeigeleitet und nicht durch diese hindurchgepresst. Ohne zusätzliche Einbauten bildet sich somit eine laminare Strömung aus, bei der an der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode die Gasgeschwindigkeit sehr gering ist. Der Gasraum wird daher vorteilhaft so umgestaltet, dass das einströmende Gas verwirbelt wird und somit der Strömungsfilm an der Oberfläche der Kathode abreißt. Dadurch kommt es zu einem besseren Eindringen des Kohlendioxids in die Gasdiffusionselektrode und somit zu einer besseren Ausbeute an Produktgas, beispielsweise CO. Turbulenzpromotoren können beispielsweise umfassen: Strömungskanal, Strömungsbrecher, Reduzierung des Querschnitts.
- Die Turbulenzpromotoren können so gestaltet sein, dass zwischen ihnen und der Oberfläche der Kathode ein Luftspalt von zwischen 0,1 mm und 5 mm verbleibt. Dadurch wird vorteilhaft erreicht, dass durch die Gasdiffusionselektrode tretender Elektrolyt nicht die Turbulenzpromotoren benetzt und dort festgehalten wird. Das wiederum würde zu einem verringerten Fluss von Kohlendioxid führen und die Effizienz der Elektrolyse insgesamt stark schädigen. Der Luftspalt schafft aber einen Abstand der Turbulenzpromotoren von der Oberfläche der Gasdiffusionselektrode, so dass der Elektrolyt ablaufen kann und sich bodenseitig im Gasraum sammeln kann. Bevorzugt bestehen aber stützende Verbindungen an mehreren Stellen zwischen den Turbulenzpromotoren und der Gasdiffusionselek-

trode, wodurch die Gasdiffusionselektrode eine mechanische Festigung erfährt.

- Die Turbulenzpromotoren können Ablaufkanäle aufweisen, mittels derer der Elektrolyt an den Rand des Gasraums geführt wird.
- Bevorzugt ist der Volumenstrom der Pumpe deutlich größer als der Feedgasvolumenstrom, d.h. der Volumenstrom an neuem Kohlendioxid. Damit erfolgt zum einen eine höhere Durchströmung des Gasraumes, was wiederum eine turbulenter Strömung zur Folge hat, zum anderen wird dadurch der Umsatz des Kohlendioxids verbessert. Des Weiteren erfolgt ein besserer Abtransport des Überlaufs aus dem Gasraum aufgrund der höheren Gasströmungsgeschwindigkeit.
- Die Pumpvorrichtung kann im Gasraum angeordnet sein. Beispielsweise kann die Pumpvorrichtung am Eingang zum Gasraum, in den die Gaszuführung mündet, angeordnet sein oder im Bereich des Auslasses. Bei der Pumpvorrichtung kann es sich beispielsweise um eine Membranpumpe handeln, die vorteilhaft chemikalienbeständig ist. Auch andere Pumpentypen kommen in Frage, wie Zahnrad-, Kolben-, Hub- oder Peristaltikpumpen. Der Volumenstrom der Pumpvorrichtung kann beispielsweise 2 l/min bis 5 l/min betragen. Er sollte wenigstens das Zehnfache des Volumenstroms des einströmenden Kohlendioxids sein.
- Die Pumpvorrichtung kann alternativ in der Rückverbindung angeordnet sein. Mit anderen Worten ist die Pumpvorrichtung außerhalb des Gasraums angeordnet.

[0021] Ein bevorzugtes, jedoch keinesfalls einschränkendes Ausführungsbeispiel für die Erfindung wird nunmehr anhand der Figur der Zeichnung näher erläutert. Dabei sind die Merkmale schematisiert dargestellt.

[0022] Der in Figur 1 schematisch dargestellte Aufbau einer Elektrolysezelle 11 ist typischerweise dazu geeignet, eine Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse vorzunehmen. Dabei umfasst die Ausführungsform der Elektrolysezelle 11 wenigstens eine Anode 13 mit angrenzendem Anodenraum 12 sowie eine Kathode 15 und einen angrenzenden Kathodenraum 14. Anodenraum 12 und Kathodenraum 14 sind durch eine Membran 21 voneinander getrennt. Die Membran 21 ist typischerweise aus einem PTFE-basierten Material gefertigt. Je nach verwendeter Elektrolytlösung ist auch ein Aufbau ohne Membran 21 denkbar, bei dem dann ein pH-Wert-Ausgleich über den der Membran 21 hinausgeht.

[0023] Anode 13 und Kathode 15 sind elektrisch mit einer Spannungsversorgung 22 verbunden, welche durch die Steuereinheit 23 kontrolliert wird. Die Steuereinheit 23 kann eine Schutzspannung oder eine Betriebsspannung an die Elektroden 13, 15, also die Anode 13 und die Kathode 15, anlegen. Der Anodenraum 12 der gezeigten Elektrolysezelle 11 ist mit einem Elektrolyt-Einlass ausgestattet. Ebenso umfasst der abgebildete Anodenraum 12 einen Auslass für Elektrolyt sowie beispielsweise Sauerstoff O_2 oder ein anderes gasförmiges Nebenprodukt, das bei der Kohlenstoffdioxid-Elektrolyse an der Anode 13 gebildet wird. Der Kathodenraum 14 weist ebenso jeweils zumindest einen Produkt- und Elektrolytauslass auf. Dabei kann das Gesamt-Elektrolyseprodukt aus einer Vielzahl von Elektrolyseprodukten zusammengesetzt sein.

[0024] Die Elektrolysezelle 11 ist weiterhin in einem Dreikammer-Aufbau ausgeführt, bei dem das Kohlendioxid CO_2 über die als Gasdiffusionselektrode ausgeführte Kathode 15 in den Kathodenraum 14 eingeströmt wird. Gasdiffusionselektroden ermöglichen es, einen festen Katalysator, einen flüssigen Elektrolyten sowie ein gasförmiges Elektrolyseedukt in Kontakt miteinander zu bringen. Dazu kann beispielsweise der Katalysator porös ausgeführt sein und die Elektrodenfunktion übernehmen, oder eine poröse Elektrode übernimmt die Katalysatorfunktion. 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. Ein Beispiel für eine Gasdiffusionselektrode ist eine Sauerstoffverzehrelektrode, die bei der Chloralkali-Elektrolyse verwendet wird.

[0025] Zur Ausgestaltung als Gasdiffusionselektrode umfasst die Kathode 15 in diesem Beispiel ein Metallnetz, auf das eine Mischung aus PTFE, Aktivkohle und einem Katalysator aufgebracht ist. Zur Einbringung des Kohlenstoffdioxids CO_2 in den Katholytkreislauf umfasst die Elektrolysezelle 11 einen Kohlenstoffdioxideinlass 24 in den Gasraum 16. Das Kohlendioxid erreicht im Gasraum 16 die Kathode 15 und kann dort in die poröse Struktur der Kathode 15 eindringen und so zur Reaktion kommen.

[0026] Ferner umfasst die Anordnung 10 einen Elektrolytkreislauf 20, über den der Anodenraum 12 und der Kathodenraum 14 mit einem flüssigen Elektrolyten, beispielsweise K_2SO_4 , $KHCO_3$, KOH , Cs_2SO_4 versorgt wird und der Elektrolyt in ein Reservoir 19 zurückgeführt wird. Die Umwälzung des Elektrolyten im Elektrolytkreislauf 20 erfolgt durch eine Elektrolyt-Pumpe 18.

[0027] Der Gasraum 16 umfasst im vorliegenden Beispiel einen Auslass 25, der im Bodenbereich angeordnet ist. Der Auslass 25 ist als Öffnung mit ausreichendem Querschnitt gestaltet, sodass sowohl Elektrolyt, der durch die Kathode 15 tritt, als auch Kohlendioxid und Produktgase durch den Auslass in das angebundene Rohr gelangen können. Der

Auslass 25 führt zu einem Überlaufgefäß 26. Im Überlaufgefäß 26 wird der flüssige Elektrolyt aufgefangen und sammelt sich. Kohlendioxid und Produktgase, die aus dem Gasraum 16 kommen, werden vom Elektrolyten getrennt und sammeln sich oberhalb davon.

[0028] Von einem oben gelegenen Punkt des Überlaufgefäß 26 führt ein weiteres Rohr 28 zu einer Pumpe 27, in diesem Ausführungsbeispiel einer Membranpumpe, und weiter zur Gaszuführung 17. Die Pumpe 27 kann auch eine Kolben-, Hub-, Extruder- oder Zahnradschleuse sein. Ein Teil der Gaszuführung 17, der Gasraum 16, das Rohr 18 und das Überlaufgefäß 26 zusammen mit seiner Verbindung zum Auslass 25 bilden somit zusammen einen Kreislauf. Mittels der Pumpe 27 werden das Kohlendioxid und vorhandene Produktgase vom Überlaufgefäß 26 zurück in die Gaszuführung geführt und somit das Gas teilweise im Kreis geführt. Dabei ist der Volumenstrom der Pumpe 27 deutlich höher als der Volumenstrom an neuem Kohlendioxid. Eduktgas, das nicht verbraucht ist, wird dadurch vorteilhaft noch einmal an der Kathode 15 vorbeigeführt und hat ein weiteres Mal oder mehrere Male die Gelegenheit, reduziert zu werden. Produktgase werden dabei teilweise ebenfalls im Kreis geführt. Durch das mehrmalige Vorbeiführen des Kohlendioxids an der Kathode 15 wird die Effizienz der Umwandlung erhöht.

[0029] Vom Überlaufgefäß 26 besteht eine weitere Verbindung, die zum Elektrolytkreislauf 20 zurückführt. Diese Verbindung beginnt mit einem Auslass 29, der an einer Seitenwand des Überlaufgefäßes 26 angeordnet ist, bevorzugt nahe dem Boden, aber nicht im Boden. Der Auslass 29 ist mit einer Drossel 30 verbunden, die als senkrechtes Rohrstück mit einer Länge von beispielsweise 90 cm ausgebildet ist. Dabei ist der Durchmesser des Rohrstücks deutlich größer als derjenige der Zuleitungen zur Drossel 30. Die Zuleitung hat beispielsweise einen Innendurchmesser von 4mm, das Rohrstück hat einen Innendurchmesser von 20mm. Die Drossel 30 ist ausgangsseitig, d.h. am oberen Ende des Rohrstücks mit dem Elektrolytkreislauf 20 verbunden.

[0030] Im laufenden Betrieb wird durch die Drossel 30 eine Druckdifferenz zwischen dem oberseitig angeschlossenen Elektrolytkreislauf 20 und damit auch dem Kathodenraum 14 einerseits und dem Überlaufgefäß 26 und dem Gasraum 16 andererseits hergestellt und gehalten. Diese Druckdifferenz beträgt zwischen 10 und 100 hPa (mbar), d.h. der Gasraum 16 verbleibt bei einem nur leichten Überdruck gegenüber dem Kathodenraum 14. Wichtig ist dabei, dass die Drossel 30 die Druckdifferenz unabhängig davon herstellt, ob gerade ein flüssiges oder gasförmiges Medium hindurchströmt oder ein Gemisch davon. In dem Rohrstück der Drossel 30, das mit Elektrolyt gefüllt ist, stellt sich abhängig von der Höhe des Rohrstücks aufgrund des hydrostatischen Drucks der Differenzdruck ein. Wird das Rohrstück drehbar gelagert, so kann der Differenzdruck der Drossel 30 stufenlos gesenkt werden, bis auf nahezu Null in waagrechtlicher Stellung.

[0031] Beim Starten der Elektrolyse wird trotz des leichten Überdrucks auf der Gasseite, d.h. im Gasraum 16 aufgrund der anliegenden elektrischen Spannung an der Kathode 15 Elektrolyt aus dem Kathodenraum 14 durch die Gasdiffusionselektrode, also die Kathode 15, in Richtung Gasraum 16 "gepumpt". Es entstehen auf der Seite des Gasraums 16 Tropfen an der Oberfläche der Kathode 15, die koaleszieren und sich im unteren Bereich der Kathode 15 in Form sammeln.

[0032] Der sich anstauende Elektrolyt verursacht dadurch einen Druckanstieg im Gasraum 16. Dieser Druckanstieg wird jedoch von der Drossel 30 wieder ausgeglichen, indem Elektrolyt und/oder Gas aus dem Überlaufgefäß 26 wieder in den Elektrolytkreislauf 20 zurückgeführt wird. Somit verbleibt die Druckdifferenz zwischen den beiden Seiten der Kathode 15 im gewünschten Bereich zwischen 10 und 100 hPa.

[0033] Die durch die Kathode 15 tretenden OH⁻-Ionen verursachen zwar zusammen mit dem Kohlendioxid und den Alkalkationen aus dem Elektrolyten eine Salzbildung, allerdings ist der Differenzdruck an der Kathode 15 so gering, dass ausreichend Flüssigkeit durch die Kathode 15 gespült wird und das gebildete Salz in Lösung bringt, permanent abwäscht und aus dem Gasraum 16 in das Überlaufgefäß 26 abtransportiert. Ein weiterer Druckanstieg, der zu einer Auskristallisation des gebildeten Salzes führen würde, wird durch die Drossel 30 verhindert.

Patentansprüche

1. Anordnung (10) für die Kohlendioxid-Elektrolyse, umfassend

- eine Elektrolysezelle (11) mit einer Anode (13) und einer Kathode (15), wobei Anode (13) und Kathode (15) mit einer Spannungsversorgung (22) verbunden sind, wobei die Kathode (15) als Gasdiffusionselektrode gestaltet ist, an die auf einer ersten Seite ein Gasraum (16) und auf einer zweiten Seite ein Kathodenraum (14) anschließt,
- einen an die Elektrolysezelle (11) anschließenden Elektrolytkreislauf (20), zur Versorgung eines Anodenraums (12) und des Kathodenraums (14) mit einem flüssigen Elektrolyten,
- eine Gaszuführung (17) zur Zuführung von kohlendioxidhaltigem Gas in den Gasraum (16),
dadurch gekennzeichnet, dass
- der Gasraum (16) einen Auslass (25) für Elektrolyt, Kohlendioxid und Produktgase der Elektrolyse aufweist,

- der Auslass (25) über eine Drossel (30) mit dem Elektrolytkreislauf (20) verbunden ist, wobei die Drossel (30) ausgestaltet ist, eine festlegbare Druckdifferenz zwischen Gasraum (16) und Kathodenraum (14) bei Durchfluss von einem Gemisch aus Produktgasen und flüssigem Elektrolyt zu bewirken.

- 5 2. Anordnung (10) nach Anspruch 1, bei der die Drossel (30) ein in einem Winkel von zwischen 0° und 80° zur Senkrechten angeordnetes Rohr umfasst.
3. Anordnung (10) nach Anspruch 2, bei der das Rohr senkrecht angeordnet ist.
- 10 4. Anordnung (10) nach Anspruch 2, bei der das Rohr drehbar angeordnet ist.
5. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche 2 bis 4, bei der der Innendurchmesser des Rohrs wenigstens das Doppelte, insbesondere wenigstens das Fünffache der sonstigen Verbindung zwischen Gasraum (16) und Elektrolytkreislauf (20) beträgt.
- 15 6. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der der Auslass (25) über eine Rückverbindung (28) mit der Gaszuführung verbunden ist.
7. Anordnung (10) nach Anspruch 6 mit einer Pumpvorrichtung (27) zur Zirkulation von Kohlendioxid und Produktgas in dem Kreislauf, der aus dem Gasraum (16) und der Rückverbindung (28) gebildet ist.
- 20 8. Anordnung (10) nach Anspruch 7, bei der die Pumpvorrichtung (27) in der Rückverbindung (28) angeordnet ist.
9. Anordnung (10) nach Anspruch 7, bei der die Pumpvorrichtung (27) im Gasraum (16) angeordnet ist.
- 25 10. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche, derart ausgestaltet, die Druckdifferenz zwischen Gasraum (16) und Kathodenraum (14) zwischen 10 und 100 hPa zu halten.
11. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der der Auslass (25) im Gasraum (16) bodenseitig angeordnet ist.
- 30 12. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der der Auslass (25) mit einem Überlaufbehälter (26) verbunden ist.
- 35 13. Anordnung (10) nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei der der Gasraum (16) Turbulenzpromotoren umfasst.
14. Anordnung (10) nach Anspruch 13, bei der die Turbulenzpromotoren so gestaltet sind, dass zwischen ihnen und der Oberfläche der Kathode (15) ein Luftspalt von wenigstens 0,1 mm verbleibt.
- 40

Claims

- 45 1. Arrangement (10) for carbon dioxide electrolysis, comprising
 - an electrolysis cell (11) having an anode (13) and a cathode (15), where anode (13) and cathode (15) are connected to a voltage supply (22), where the cathode (15) takes the form of a gas diffusion electrode adjoined on a first side by a gas space (16) and on a second side by a cathode space (14),
 - an electrolyte circuit (20) that adjoins the electrolysis cell (11), for supplying an anode space (12) and the cathode space (14) with a liquid electrolyte,
 - a gas supply (17) for supplying carbon dioxide-containing gas to the gas space (16),
 - characterized in that**
 - the gas space (16) has an outlet (25) for electrolyte, carbon dioxide and product gases from the electrolysis,
 - the outlet (25) is connected via a throttle (30) to the electrolyte circuit (20), where the throttle (30) is configured so as to bring about a definable pressure differential between gas space (16) and cathode space (14) when a mixture of product gases and liquid electrolyte flows through it.
 - 55
2. Arrangement (10) according to Claim 1, in which the throttle (30) comprises a pipe arranged at an angle of between

0° and 80° to the vertical.

3. Arrangement (10) according to Claim 2, in which the pipe is in a vertical arrangement.

4. Arrangement (10) according to Claim 2, in which the pipe is in a rotatable arrangement.

5. Arrangement (10) according to any of the preceding Claims 2 to 4, in which the internal diameter of the pipe is at least twice, especially at least five times, the rest of the connection between gas space (16) and electrolyte circuit (20) .

6. Arrangement (10) according to any of the preceding claims, in which the outlet (25) is connected to the gas supply via a return connection (28).

7. Arrangement (10) according to Claim 6 having a pump apparatus (27) for circulation of carbon dioxide and product gas in the circuit formed from the gas space (16) and the return connection (28).

8. Arrangement (10) according to Claim 7, in which the pump apparatus (27) is disposed in the return connection (28).

9. Arrangement (10) according to Claim 7, in which the pump apparatus (27) is disposed in the gas space (16).

10. Arrangement (10) according to any of the preceding claims, configured to keep the pressure differential between gas space (16) and cathode space (14) between 10 and 100 hPa.

11. Arrangement (10) according to any of the preceding claims, in which the outlet (25) in the gas space (16) is disposed at the bottom end.

12. Arrangement (10) according to any of the preceding claims, in which the outlet (25) is connected to an overflow vessel (26).

13. Arrangement (10) according to any of the preceding claims, in which the gas space (16) has turbulence promoters.

14. Arrangement (10) according to Claim 13, in which the turbulence promoters are configured such that an air gap of at least 0.1 mm remains between them and the surface of the cathode (15).

Revendications

1. Agencement (10) pour l'électrolyse du dioxyde de carbone, comprenant

- une cellule (11) d'électrolyse, ayant une anode (13) et une cathode (15), l'anode (13) et la cathode (15) étant connectées à une alimentation (22) en tension, la cathode (15) étant conformée en électrode à diffusion de gaz, à laquelle se raccorde, d'un premier côté, un espace (16) pour du gaz, et d'un deuxième côté, un compartiment (14) cathodique,

- un circuit (20) d'électrolyte se raccordant à la cellule (11) d'électrolyte, pour l'alimentation d'un compartiment (12) anodique et du compartiment (14) cathodique en un électrolyte liquide,

- une amenée (17) de gaz pour envoyer du gaz contenant du dioxyde de carbone dans l'espace (16) pour du gaz, **caractérisé en ce que**

- l'espace (16) pour du gaz a une sortie (25) pour de l'électrolyte, du dioxyde de carbone et des produits gazeux de l'électrolyse,

- la sortie (25) communique par un étranglement (30) avec le circuit (20) d'électrolyte, l'étranglement (30) étant conformé pour provoquer une différence de pression pouvant être fixée entre l'espace (16) pour du gaz et le compartiment (14) cathodique lors du passage d'un mélange de produits gazeux et d'électrolyte liquide.

2. Agencement (10) suivant la revendication 1, dans lequel l'étranglement (30) comprend un tube faisant un angle compris entre 0° et 80° avec la verticale.

3. Agencement (10) suivant la revendication 2, dans lequel le tube est vertical.

4. Agencement (10) suivant la revendication 2, dans lequel le tube est monté tournant.

EP 3 445 893 B1

5. Agencement (10) suivant l'une des revendications 2 à 4 précédentes, dans lequel le diamètre intérieur du tube représente au moins le double, notamment au moins cinq fois le reste de la liaison entre l'espace (16) pour du gaz et le circuit (20) d'électrolyte.
- 5 6. Agencement (10) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la sortie (25) communique avec l'amenée de gaz par une liaison (28) en retour.
7. Agencement (10) suivant la revendication 6, comprenant un système (27) de pompage pour la circulation du dioxyde de carbone et du gaz produit dans le circuit formé de l'espace (16) pour du gaz et de la liaison (28) de retour.
- 10 8. Agencement (10) suivant la revendication 7, dans lequel le système (27) de pompage est monté dans la liaison (28) de retour.
9. Agencement (10) suivant la revendication 7, dans lequel le système (27) de pompage est disposé dans l'espace (16) pour du gaz.
- 15 10. Agencement (10) suivant l'une des revendications précédentes, conformé de manière à maintenir la différence de pression entre l'espace (16) pour du gaz et le compartiment (14) cathodique entre 10 et 100 hPa.
- 20 11. Agencement (10) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la sortie (25) est disposée du côté du fond dans l'espace (16) pour du gaz.
12. Agencement (10) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel la sortie (25) est reliée à un récipient (26) de trop plein.
- 25 13. Agencement (10) suivant l'une des revendications précédentes, dans lequel l'espace (16) pour du gaz comprend des dispositifs donnant de la turbulence.
14. Agencement (10) suivant la revendication 13, dans lequel les dispositifs donnant de la turbulence sont conformés de manière à laisser subsister un intervalle d'air d'au moins 0,1 mm entre eux et la surface de la cathode (15).
- 30

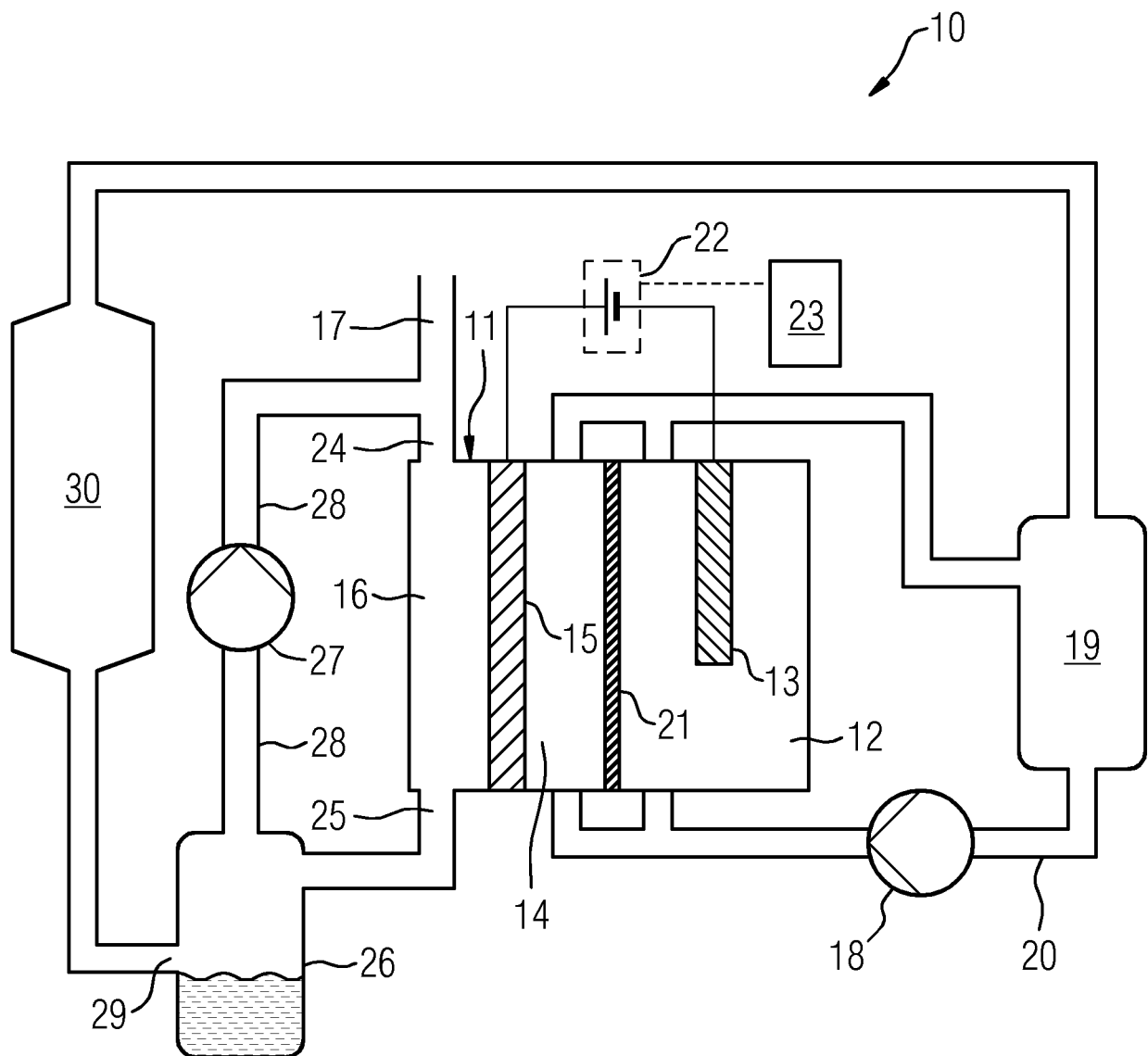
35

40

45

50

55



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

- EP 297377 A2 [0008]
- EP 2444526 A2 [0008]
- EP 2410079 A2 [0008]
- US 2014291163 A1 [0014]
- US 2013186771 A1 [0014]
- DE 102013226357 A1 [0014]
- DE 102013105605 A1 [0014]