



(11)

EP 4 461 851 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
13.11.2024 Patentblatt 2024/46

(21) Anmeldenummer: **23173113.4**

(22) Anmeldetag: **12.05.2023**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):

C25B 1/04 ^(2021.01)	C25B 1/23 ^(2021.01)
C25B 3/03 ^(2021.01)	C25B 3/07 ^(2021.01)
C25B 3/26 ^(2021.01)	C25B 9/23 ^(2021.01)
C25B 11/042 ^(2021.01)	C25B 11/046 ^(2021.01)
C25B 11/052 ^(2021.01)	C25B 11/056 ^(2021.01)
C25B 11/075 ^(2021.01)	

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):

**C25B 1/04; C25B 1/23; C25B 3/03; C25B 3/07;
C25B 3/26; C25B 9/23; C25B 11/042;
C25B 11/046; C25B 11/052; C25B 11/056;
C25B 11/075**

(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 ME MK MT NL
NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Evonik Operations GmbH
45128 Essen (DE)**

(72) Erfinder: **MALJUSCH, Artjom
44866 Bochum (DE)**

(74) Vertreter: **Evonik Patent Association
c/o Evonik Industries AG
IP Management
Bau 1042A/PB 15
Paul-Baumann-Straße 1
45772 Marl (DE)**

(54) **HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFHALTIGEN PRODUKTEN UNTER VERWENDUNG EINER ELEKTROCHEMISCHEN ZELLE, DIE EINE TEXTILE ANODE AUFWEIST**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Produkten unter Verwendung einer elektrochemischen Zelle (0) von besonderer Bauweise. Ihr lag die Aufgabe zu Grunde, eine elektrochemische Zelle (0) für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid anzugeben, die sich aus preisgünstigeren Materialien realisieren lässt. Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass als elektrokatalytisch aktive Anode (1) ein textiles Flächengebilde verwendet wird, welches nickelhaltige Liniengebilde enthält.

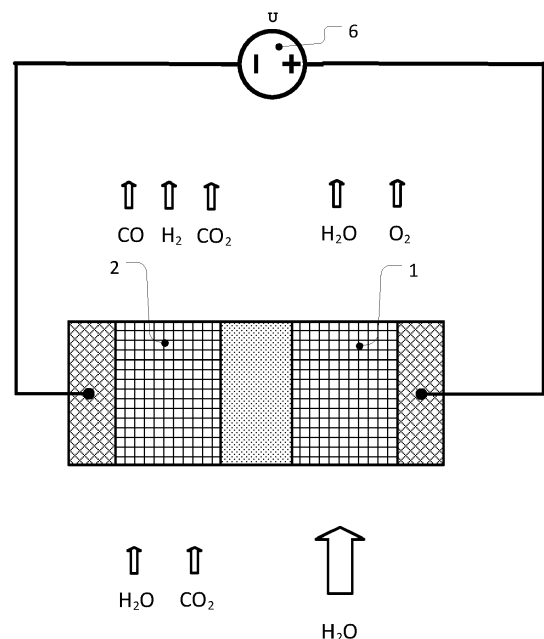


Fig. 1b

EP 4 461 851 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Produkten unter Verwendung einer elektrochemischen Zelle von besonderer Bauweise.

[0002] Kohlenstoffhaltige Gase wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid, Methan und Ethen sind essenzielle Synthesebausteine der industriellen organischen Chemie. Traditionell werden sie aus fossilen Quellen gewonnen, heutzutage meist durch Cracken von Erdöl. Prinzipbedingt fällt dadurch stets Kohlenstoffdioxid an. Nach gesicherten wissenschaftlichen Erkenntnissen wirkt sich die Akkumulation von Kohlenstoffdioxid in der Erdatmosphäre auf die Lebensbedingungen der Menschen aus.

[0003] Um dies abzuwenden, stehen der industriellen organischen Chemie grundsätzlich zwei Wege zur Verfügung: Zum einen besteht die Möglichkeit, dass bei der Herstellung der Synthesebausteine anfallende Kohlenstoffdioxid einzufangen und an dem Eintritt in die Erdatmosphäre zu hindern (Carbon Capturing). Dieses Verfahren löst nicht die Frage des Verbleibs des gefangenen Kohlenstoffdioxids: Es muss beispielsweise in der Lithosphäre dauerhaft gespeichert werden, etwa durch Einpressen in Salzkavernen. Dies erfordert wiederum bergmännische Aktivität, welche eine entsprechende Langfristwirkung nach sich zieht.

[0004] Langfristig sinnvoller erscheint die zweite Option zur Verhinderung von CO₂ Emission der industriellen organischen Chemie, nämlich ihre Defossilierung. Darunter versteht sich die Substitution von fossilen Kohlenstoffquellen durch rezente Kohlenstoffquellen. Dabei kann es sich beispielsweise um Biomasse handeln, bei deren Umwandlung in Synthesebausteine nicht mehr CO₂ entweicht, als die Pflanze während ihres Wachstums aufgenommen hat. Verglichen mit der Verwendung von fossilen Kohlenstoffquellen nimmt die Konzentration von Kohlenstoffdioxid in der Erdatmosphäre bei der Nutzung von Biomasse langfristig nicht mehr zu. Eine Reduktion der CO₂ Konzentration in der Erdatmosphäre wird dadurch freilich nicht erreicht.

[0005] Die einzige Möglichkeit, der Atmosphäre CO₂ wieder zu entziehen und gleichzeitig organische Synthesebausteine herzustellen, besteht darin, atmosphärisches Kohlenstoffdioxid als rezente Kohlenstoffquelle zu nutzen. Dies hat den Vorteil, dass atmosphärisches Kohlenstoffdioxid kostenlos und überall verfügbar ist. Darüber hinaus ist der Entzug von Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre politisch erwünscht und vermeidet auch Langzeitschäden, die immer mit der Gewinnung von fossilen Kohlenstoffquellen einher gehen.

[0006] Aus diesem Gründen besteht großes Interesse daran, die industrielle organische Chemie dadurch zu defossilieren, dass Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre entnommen und als Kohlenstoffquelle verwendet wird. Solange die auf diese Weise hergestellten Produkte nach Ende ihres Lebenszyklus nicht verbrannt werden oder verrotten, findet insgesamt eine Reduktion der CO₂-Konzentration der Erdatmosphäre statt.

[0007] Das damit einhergehende, physikalisch-chemische Problem besteht darin, dass Kohlenstoffdioxid praktisch nicht reaktiv ist, währenddessen sich die begehrten Syntheserohstoffe durch eine höhere Reaktivität auszeichnen. Nach den Gesetzen der Thermodynamik muss daher Energie aufgewendet werden, um das chemisch inerte Kohlenstoffdioxid in reaktive Synthesebausteine wie Kohlenstoffmonoxid, Methan oder Ethen zu überführen.

[0008] Technologisch ist diese Umwandlung durch elektrochemische Reduktion des Kohlenstoffdioxids möglich. Die dafür erforderliche Energie muss in elektrischer Form bereitgestellt werden. Sofern die erforderliche elektrische Energie CO₂-arm hergestellt wird, etwa durch Kernenergie oder Windkraft oder Wasserkraft oder Photovoltaik, lassen sich effektiv der CO₂-Gehalt der Atmosphäre reduzieren und gleichzeitig die vielfältigen Produkte der industriellen organischen Chemie weiter herstellen.

[0009] Folglich besteht ein wichtiges Forschungsziel darin, die Technologie der elektrochemischen Reduktion des Kohlenstoffdioxids zu optimieren. Vor allem geht es darum, die Effizienz der elektrochemischen Prozesse zu erhöhen, damit der spezifische Bedarf an elektrischer Energie zurück geht. Ebenso gilt es, die Herstellungskosten für die elektrochemischen Zellen, in denen das CO₂ reduziert wird, zu senken.

[0010] Auch die vorliegende Erfindung zielt auf die Optimierung der Herstellungs- und Betriebskosten einer elektrochemischen Zelle ab, die für die Reduktion von Kohlenstoffdioxid zu reaktiven Ausgangsstoffen der organischen Synthese genutzt werden soll.

[0011] Eine allgemeine Übersicht über unterschiedliche Bauweisen von elektrochemischen Zellen, mit denen Kohlenstoffmonoxid aus CO₂ hergestellt werden können, hat Rainer Küngas zusammengestellt:

Küngas, Rainer: Review - Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. 2020 J. Electrochem. Soc. 167 044508; DOI: 10.1149/1945-7111/ab7099.

[0012] Eine speziellere Beschreibung von bereits entwickelten, katalytisch aktiven Elektroden mit Gasdiffusionseigenschaften findet sich in

Robert, Marc Costentin, Cyrille Daasbjerg, Kim. (2021). Carbon Dioxide Electrochemistry - Homogeneous and Heterogeneous Catalysis - 10.6.2 Gas Diffusion Electrode Structure and Function. Royal Society of Chemistry (RSC). Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012VL4C1/carbon-dioxide-electrochemistry/gasdiffusion-electrode>.

[0013] Salvatore et al. verwendeten in ihrer CO₂ Elektrolyse einen porösen Nickelschaum als Anode: D. A. Salvatore, D. M. Weekes, J. He, K. E. Dettelbach, Y. C. Li, T. E. Mallouk and C. P. Berlinguette: Electrolysis of

Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. ACS Energy Lett. 2018, 3, 1, 149-154 DOI: 10.1021/ac-senergylett.7b01017.

[0014] Als Kathode wurde ein versilberter Kohlefaser-Filz eingesetzt. Zusätzlich enthielt der Zellaufbau Glasfasern als Zwischenlage.

[0015] Eine besondere Bauform einer elektrochemischen Zelle zur CO₂ Reduktion hat die Arbeitsgruppe um Balázs Endrödi vorgeschlagen:

Multilayer Electrolyzer Stack Converts Carbon Dioxide to Gas Products at High Pressure with High Efficiency. B. Endrödi, E. Kecsenovity, A. Samu, F. Darvas, R. V. Jones, V. Török, A. Danyi, and C. Janáky. ACS Energy Letters 2019 4 (7), 1770-1777;

DOI: 10.1021/ac-senergylett.9b01142.

[0016] Diese elektrochemische Zelle umfasst zwei Kompartimente, die durch eine Anionen leitende Membran (anion exchange membrane - AEM) voneinander getrennt sind. Beidseitig ist die Membran mit einer katalytisch aktiven Beschichtung versehen: Zum ersten Kompartiment hin handelt es sich bei dem Katalysator um Iridium, welches in einen Anionen leitenden Polymer (Ionomer) eingebettet ist. Über das Ionomer ist der Iridium-Katalysator an der Membran immobilisiert. Auf der anderen Seite (zweite Kompartiment) wird wahlweise Kupfer oder Silber als Katalysator verwendet. Wiederum sind die katalytisch aktiven Partikel in das Ionomer eingebettet und auf der AEM fixiert. Als Anode dient in dem ersten Kompartiment eine Titan-Fritte, im zweiten Kompartiment wird eine gasdurchlässige Graphit-Kathode eingesetzt.

[0017] Im Elektrolyse-Betrieb wird CO₂ mit Wasser befeuchtet und mit Überdruck in das zweite Kompartiment eingeleitet. Durch das erste Kompartiment wird unterdessen Wasser als Anolyt zirkuliert. Nach dem Anlegen einer von einer elektrischen Spannungsquelle bezogenen elektrischen Spannung an Anode und Kathode wird aus dem zweiten Kompartiment ein Produkt-Gasgemisch abgezogen, welches neben nicht umgesetztem CO₂ auch C₂H₄, CH₄, CO, and H₂ enthält. Die Zusammensetzung des Produkt-Gasgemisches ist abhängig von den eingesetzten Katalysatoren.

[0018] Auf diese Weise konnten Endrödi et al. zeigen, dass es elektrochemisch möglich ist, aus Kohlenstoffdioxid die basalen Synthesebausteine Kohlenstoffmonoxid und Wasserstoff herzustellen.

[0019] Der Nachteil, der von Endrödi et al. aufgebauten elektrochemischen Zelle, besteht darin, dass sie sehr kostspielige Materialien enthält. So wird in dem ersten, anodischen Kompartiment (Sauerstoffseite) Iridium als Katalysator eingesetzt. Die Anode, die von dem Anolyt durchströmt wird, enthält außerdem poröses Titan. Für wissenschaftliche Zwecke lassen sich elektrochemische Zellen aus diesen Materialien gewiss aufbauen; für den industriellen Maßstab sind diese Stoffe allerdings viel zu teuer.

[0020] Aus der DE 102015213947 A1 ist ebenfalls eine elektrochemische Zelle für die Herstellung von Kohlenmonoxid und/oder Kohlenwasserstoffverbindungen aus CO₂ bekannt. Es werden unter anderem Nickel-Elektroden vorgeschlagen. Als Katholyt wird eine ionische Flüssigkeit eingesetzt. Ionische Flüssigkeiten sind ebenfalls sehr kostspielig.

[0021] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, eine elektrochemische Zelle für die Reduktion von CO₂ anzugeben, die sich aus preisgünstigeren Materialien realisieren lässt.

[0022] Gelöst wird diese Aufgabe dadurch, dass als elektrokatalytisch aktive Anode ein textiles Flächengebilde verwendet wird, welches nickelhaltige Liniengebilde enthält.

[0023] Die Erfindung beruht auf der Erkenntnis, dass preiswert verfügbare, textile Filtervliese aus - nickelhaltigen Fasern bereits eine hinreichende katalytische Aktivität aufweisen, um auf der Sauerstoffseite einer elektrochemischen CO₂ Reduktion als katalytisch aktive Anode eingesetzt werden zu können. Zudem sind diese Filtervliese aufgrund ihrer textilen Struktur fluidleitend und können daher problemlos mit dem Elektrolyten getränkt oder sogar von dem Elektrolyten durchströmt werden. Chemisch erweisen sich die nickelhaltigen Fasern selbst im alkalischen Milieu als hinreichend stabil, sodass die Anode eine zufriedenstellende Lebensdauer erreicht. In vielen Einsatzfällen ist die katalytische Aktivität der nickelhaltigen Fasern bereits so stark ausgeprägt, dass auf weitere Elektrokatalysatoren in dem anodischen Kompartiment (Sauerstoffseite) sogar verzichtet werden kann.

[0024] Gegenstand der Erfindung ist mithin Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Produkten mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen von mindestens einer elektrochemischen Zelle, wobei die elektrochemische Zelle zwei Kompartimente umfasst, die durch mindestens eine ionenleitende Membran voneinander getrennt sind, wobei in dem ersten Kompartiment eine Anode angeordnet ist, wobei als Anode ein textiles Flächengebilde verwendet wird, welches nickelhaltige Liniengebilde umfasst, wobei das in den nickelhaltigen Liniengebilden enthaltene Nickel als ein erster Katalysator verwendet wird und wobei in dem zweiten Kompartiment eine Kathode enthaltend mindestens einen zweiten Katalysator angeordnet ist;
- b) Bereitstellen einer elektrischen Spannungsquelle;
- c) Bereitstellen von Wasser oder von einem wässrigen Elektrolyten mit einem pH-Wert zwischen 7 und 15 im ersten Kompartiment;
- d) Bereitstellen eines Edukt-Gasgemisches im zweiten Kompartiment, wobei das Edukt-Gasgemisch mindestens

Kohlenstoffdioxid und gasförmiges Wasser enthält;

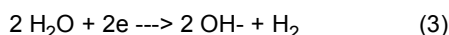
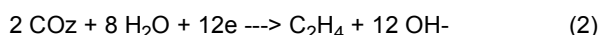
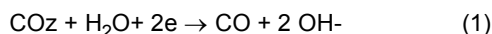
e) Beaufschlagen von Anode und Kathode mit einer von der elektrischen Spannungsquelle bezogenen elektrischen Spannung;

f) Abziehen eines Produktgemisches aus dem zweiten Kompartiment, wobei das Produktgemisch Kohlenstoffdioxid und zumindest ein von Kohlenstoffdioxid unterschiedliches, kohlenstoffhaltiges Produkt enthält;

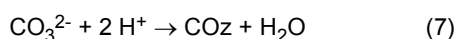
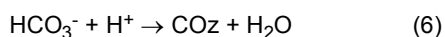
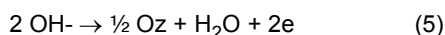
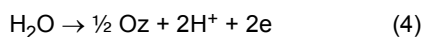
g) Abtrennen des kohlenstoffhaltigen Produktes aus dem Produktgemisch.

[0025] Innerhalb der elektrochemischen Zelle können beispielhaft die folgenden Reaktionen je nach verwendete Katalysatoren durchgeführt werden:

Kathode:



Anode:



[0026] Grundsätzlich funktioniert das erfindungsgemäße Verfahren wie von Endrödi et al. beschrieben. Es unterscheidet sich jedoch durch die Verwendung einer preiswerten Anode in Gestalt des textilen Flächegebildes, welches katalytisch aktive nickelhaltige Liniengebilde enthält. Einfachstenfalls handelt es sich dabei um ein Filtervlies aus nickelhaltigen Stahlfasern, die sehr viel preisgünstiger sind als Iridium-Partikel und Titan-Fritten. Außerdem sind solche Filtervliese kommerziell in großen Mengen verfügbar.

[0027] Anders als in DE 102015213947 A1 vorgeschlagen wird erfindungsgemäß ein wässriger Katholyt verwendet. Genauer gesagt, wird CO_2 mit Wasser gesättigt und damit das zweite Kompartiment (Kohlenwasserstoffseite) beaufschlagt.

[0028] Der Anolyt, mit dem das erste Kompartiment beaufschlagt wird, ist flüssig, wässrig und vorzugsweise alkalisch. Der Anolyt enthält dementsprechend vorzugsweise eine basische Verbindung wie beispielsweise Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Kaliumhydroxid (KOH), Natriumhydroxid (NaOH), Lithiumhydroxid (LiOH), Ammoniumhydroxid (NH_4OH). Vorzugsweise werden diese Stoffe als wässrige Lösungen eingesetzt, etwa Kalilauge, Natronlauge, Lithiumlauge oder Ammoniakwasser.

[0029] Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Produkt ist entweder flüssig oder gasförmig oder als ein Gemisch mit einer gasförmigen Phase und/oder mit einer flüssigen Phase. Der thermodynamische Zustand des kohlenstoffhaltigen Produkts hängt von dessen Molekulargewicht und von dem Druck auf der Kathodenseite ab. Leichte Kohlenstoff haltige Produkte wie Methan, Ethen oder Kohlenmonoxid liegen in der Regel als Gas vor, währenddessen Produkte mit höheren Molmasse wie Alkohole, Aldehyde und Carbonsäuren eher in flüssiger Form erhalten werden. Leichtflüchtige Alkohole wie z.B. Ethanol können sowohl flüssig als auch gasförmig erhalten werden.

[0030] Das erfindungsgemäße Verfahren kann auf der kathodischen Seite bei Atmosphärendruck betrieben werden. Da die CO_2 -Konzentration in der Atmosphäre bei lediglich 400 ppm liegt, eignet sich atmosphärische Luft nicht so gut als CO_2 -Quelle. Für die CO_2 -Elektrolyse muss daher eine Quelle mit einer größeren CO_2 -Konzentration verwendet werden, beispielsweise CO_2 aus einer Biogasanlage nach der Auftrennung von CO_2 und CH_4 . Dabei gewonnene CO_2 wird befeuchtet und in dem zweiten Kompartiment bereitgestellt. Abhängig von dem Luftdruck beträgt der absolute Druck in dem zweiten Kompartiment dann mindestens $1 \cdot 10^5$ Pa oder 1 bar. Alternativ sollte der Partialdruck von Kohlenstoffdioxid im zweiten Kompartiment mindestens $1 \cdot 10^5$ Pa (= 1 bar) betragen.

[0031] Die Effizienz des Prozesses kann aber durch einen Überdruck gesteigert werden. Der erhöhte Druck steigert das Angebot von CO_2 an der Kathode, sodass der Umsatz größer wird. Es wird so ein überstöchiometrisches Angebot an CO_2 geschaffen, was die Reaktion antreibt. Vorzugsweise beträgt der absolute Druck oder der CO_2 -Partialdruck in

dem zweiten Kompartiment mindestens $1 \cdot 10^5$ Pa oder mindestens $5 \cdot 10^5$ Pa oder sogar mindestens $30 \cdot 10^5$ Pa.

[0032] Besonders bevorzugt herrscht in dem ersten Kompartiment ein Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $1.2 \cdot 10^5$ Pa oder von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $5 \cdot 10^5$ Pa oder von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $30 \cdot 10^5$ Pa.

[0033] Bei Druckbetrieb ist es sinnvoll, wenn das textile Flächengebilde direkt an der Membran anliegt. So kann das textile Flächengebilde die Druckkräfte, die von Seiten des zweiten Kompartiments auf die Membran wirken, aufnehmen. Ein mechanisches Durchbrechen der Membran wird dadurch verhindert. Das textile Flächengebilde übernimmt so auch die zusätzliche Funktion einer Stützstruktur für die Membran. Darüber hinaus ist ein direktes Anliegen des textilen Flächengebildes an der Membran vorteilhaft, weil dann die Dichte der katalytisch aktiven Zentren im Bereich der Membran erhöht wird. Dies begünstigt die elektrochemische Reaktion.

[0034] Grundsätzlich zeigt sich, dass die katalytische Aktivität des in den Liniengebilden enthaltenden Nickels ausreichend ist, um die elektrochemische Reaktion auf der Sauerstoffseite zu katalysieren. Der Energieaufwand kann weiter dadurch gesenkt werden, wenn die nickelhaltigen Liniengebilde zusätzlich mit einer katalytisch aktiven Beschichtung versehen werden. Die Beschichtung sollte mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Au, Pt, Ir, Rh, Ru, Pd, Ag, Ni, Co, Cu, Fe, Mn, Mo enthalten oder eine Verbindung, insbesondere ein Oxid, Mischoxid, Hydroxid, Mischhydroxid, Spinel oder Persovkit des aus dieser Gruppe ausgewählten Elements. Die genannten Elemente bzw. deren Verbindungen sind als katalytisch aktiv bekannt. Die Beschichtung kann rein metallisch erfolgen oder durch Immobilisieren von katalytisch aktiven Partikeln auf dem Flächengebilde mit Hilfe von inaktiven oder ionenleitfähigen Polymeren.

[0035] Bevorzugt ist das textile Flächengebilde aber frei von einer Beschichtung enthaltend Polymere und katalytisch aktive Partikel. Insbesondere ist das textile Flächenbilde frei von einer Beschichtung enthaltend ionisch leitende Polymere und katalytisch aktive Partikel.

[0036] Einfachstenfalls bestehen die nickelhaltigen Liniengebilde aus einem nickelhaltigen Metallwerkstoff.

[0037] Dabei kann es sich um reines Nickel oder um einen nickelhaltigen Stahl oder um eine nickelhaltige Legierung handeln. Beispiele dafür sind: Hastelloy, Chronin, Monel, Inconel, Incoloy, Invar, Kovar; Stahl enthaltend Nickel, rostfreier Stahl enthaltend Nickel, Stahl der Stahlsorte AISI 301, AISI 301L, AISI 304, AISI 304L, AISI 310, AISI310L, AISI316, AISI 316L, AISI 317, AISI 317L, AISI 321.

[0038] Die nickelhaltigen Liniengebilde müssen nicht vollständig aus dem nickelhaltigen Material bestehen. Es ist auch möglich, dass die nickelhaltigen Liniengebilde ein Substrat umfassen, das mit einer nickelhaltigen Beschichtung versehen ist.

[0039] Das Substrat kann Nickel enthalten, kann aber auch nickelfrei sein. Wichtig ist, dass es die nickelhaltige Beschichtung trägt. Als Substrat kommen Stahl, nickelhaltiger Stahl, nickelhaltiger rostfreier Stahl, eine nickelhaltige Legierung oder vernickelbare Polymere wie beispielsweise Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS) in Betracht.

[0040] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wird als erster Katalysator ausschließlich das in den nickelhaltigen Liniengebilde enthaltene Nickel verwendet. Das erste Kompartiment enthält dann neben dem Nickel des textilen Materials keine weiteren katalytisch aktiven Materialien. Katalytisch aktive Materialien sind solche Substanzen, die Übergangsmetalle in metallischer oder oxidischer Form enthalten. Zu den Übergangsmetallen zählen die folgenden Elemente: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Ac, Rf, Db, Sg, Bh, Hs, Mt, Ds, Rg.

[0041] Erfindungsgemäß wird ein textiles Flächengebilde als Anode eingesetzt. Ein textiles Flächengebilde ist eine im Wesentlichen ebene textile Struktur, die aus textilen Liniengebilden aufgebaut ist. Bei dem textilen Flächengebilde handelt es sich insbesondere um ein Gewebe oder ein Gewirk oder ein Gestrick oder um ein Gelege oder um Vlies oder um einen Filz. Besonders bevorzugt sind Vliese oder Filze.

[0042] Bei den textilen Liniengebilden kann es sich um Fasern oder um Fäden oder um Garn handeln. Diese Typen von textilen Liniengebilde können innerhalb des textilen Flächengebildes auch gemischt sein.

[0043] Ganz besonders bevorzugt werden Filze oder Vliese aus nickelhaltigen Fasern als Anode verwendet.

[0044] Eine besondere Ausführungsform der Erfindung sieht vor, dass das textile Flächengebilde mindestens zwei Schichten umfasst, die sich hinsichtlich der Feinheit der darin enthaltenen, nickelhaltigen Liniengebilde unterscheiden, wobei die Schicht mit den feineren Liniengebilden in Richtung der Membran angeordnet ist. Bei dieser Ausführungsform nimmt die Zahl der katalytisch aktiven Zentren im Bereich der Membran zu, sodass die Prozessintensität dort steigt. Entfernt von der Membran ist dank der dickeren Liniengebilden die Porosität der Anode hingegen größer, wodurch der hydraulische Widerstand der Anode sinkt. Der Elektrolyt lässt sich dann mit geringem Energieaufwand bzw. mit einem größeren Volumenstrom durch das erste Kompartiment pumpen.

[0045] Kathodenseitig kann die Zelle in so genannter CCM (catalyst coated membrane) oder CCS (catalyst coated substrate) Bauweise ausgeführt sein. Je nach Bauweise wird der zweite Katalysator in eine Schicht enthaltend ein Polymer oder einen Ionomer (Ionen leitfähiges Polymer) eingebettet, wobei die Schicht auf einen Träger aufgetragen ist.

[0046] Wird als Träger die ionenleitende Membran verwendet, so spricht die Fachwelt von einer CCM-Bauweise.

[0047] Wird als Träger die Kathode, also nicht die Membran selbst, verwendet, ist von einer CCS-Bauweise die Rede. Wichtig dabei ist die Kathode, bzw. der Teil der Kathode, auf den die Schicht aufgetragen ist, von einer porösen Struktur

aus einem elektrisch leitfähigen Material gebildet ist. Die poröse Struktur muss gasdurchlässig sein, damit das Edukt-Gasgemisch in das zweite Kompartiment gelangen kann und damit das Produkt-Gasgemisch das zweite Kompartiment wieder verlassen kann. Die elektrische Leitfähigkeit ist notwendig, um die elektrochemische Reaktion an der Kathode aufrecht zu erhalten.

[0048] Als zweiter Katalysator (kathodenseitig) wird mindestens ein Element aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Mn, Mo, Au, Ag oder Pd ausgewählt. Es kann auch eine Verbindung oder eine Legierung des ausgewählten Elements als zweiter Katalysator verwendet werden.

[0049] Abhängig von dem gewählten Katalysator auf der Kathodenseite können unterschiedliche Zielprodukte hergestellt werden.

[0050] Vorzugsweise handelt es sich bei dem Zielprodukt um ein kohlenstoffhaltiges Produkt-Gas wie Kohlenstoffmonoxid (CO) oder Ethylen (C₂H₄). Diese Gase können unter Verwendung hochselektiver Katalysatoren einzeln oder als Gemisch mit anderen Produktgasen hergestellt werden.

Tabelle 1 zeigt, welche Katalysatorpaarungen zu welchen Produkten führt:

Kohlenstoffhaltiges Produkt-Gas	Katalysator (Kathode)
CO	Ag
C ₂ H ₄	Cu, Cu ₂ O, CuO

[0051] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird als kohlenstoffhaltiges Produkt-Gas Synthesegas hergestellt, also ein Gasgemisch enthaltend Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Synthesegas lässt sich besonders vielfältig einsetzen und ist daher besonders wertvoll.

[0052] Die elektrochemische Erzeugung von Synthesegas hat im Übrigen auch den Vorteil, dass das Synthesegas *on demand* am Einsatzort hergestellt werden kann. Damit entfällt der Transport des Synthesegases, der aufgrund des darin enthaltenen hochgiftigen Kohlenmonoxids mit gesellschaftlicher Ablehnung konfrontiert ist. Dieser Vorteil wird auch bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Kohlenmonoxid ohne Wasserstoff gehoben.

[0053] Es können auch komplexere, kohlenstoffhaltige Zielprodukte hergestellt werden, zum Beispiel Alkohole oder Aldehyde oder Dirole, jeweils mit bis zu sechs Kohlenstoffatomen. Vorzugsweise werden diese Alkohole oder Aldehyde oder Dirole gasförmig aus dem zweiten Kompartiment abgezogen.

[0054] Je nach Prozessführung können neben den kohlenstoffhaltigen Produkt-Gasen zusätzlich auch kohlenstoffhaltige Produkte in flüssiger Form hergestellt werden. Auch ist es möglich, Kohlenstoffhaltige Produkte in ausschließlich flüssiger Form herzustellen. In allen Fällen umfasst das Verfahren dann zusätzlich noch die folgenden beiden Schritte:

- h) Abziehen einer Flüssigkeit aus dem zweiten Kompartiment, wobei die Flüssigkeit mindestens ein kohlenstoffhaltiges Produkt in flüssiger Form und Wasser bzw. wässriger Elektrolyt enthält;
- i) Abtrennen des kohlenstoffhaltigen Produkts aus der Flüssigkeit.

[0055] Alle diese hier beschriebene Verfahrensvarianten beruhen auf dem gemeinsamen Konzept der Verwendung eines textilen Flächengebildes enthaltend nickelhaltige Liniengebilde als elektrokatalytisch aktive Anode auf der Sauerstoffseite einer elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid, vorzugsweise in Abwesenheit weiterer Elektrokatalysatoren auf der Sauerstoffseite und mit alkalischen Elektrolyten auf der Sauerstoffseite.

[0056] Diese Verwendung von textilen Flächengebilde enthaltend nickelhaltige Liniengebilde ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

[0057] Die Erfindung soll nun anhand von Ausführungsbeispielen erläutert werden. Hierfür zeigen:

- Figur 1a: schematische Darstellung der Bauweise einer ersten Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle;
- Figur 1b: schematische Darstellung des Betriebs der ersten Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle aus Fig. 1a;
- Figur 2a: schematische Darstellung der Bauweise einer zweiten Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle;
- Figur 2b: schematische Darstellung des Betriebs der zweiten Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle aus Fig. 2a.

[0058] Figur 1a zeigt schematisch eine erste Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle 0 im Querschnitt. Diese umfasst ein erstes Kompartiment mit einer Anode 1, ein zweites Kompartiment mit einer Kathode 2 und eine zwischen Anode 1 und Kathode 2 angeordnete Anionen leitende Membran 3. Die Anode 1 und Kathode 2 sind jeweils als ein textiles Flächengebilde umfassend Nihaltige Fasern ausgeführt. Für die Erfindung ist es wichtig, dass zumindest die Anode 1 als ein textiles Flächengebilde nickelhaltige Fasern enthält. Die Kathode 2 ist lediglich optional als textiles

Flächengebilde aus demselben Material hergestellt.

[0059] Bei der Membran 3 handelt es sich um eine Flachmembran aus einem Ionomer, welches gemäß Beispiel 3 der WO 2021/013694 A1 hergestellt sein kann. Die Membran 3 kann gemäß Beispiel 4 der WO 2021/013694 A1 hergestellt sein. Die Anode 1 und Kathode 2 liegen jeweils unmittelbar an der Membran 3 an. An ihrer von der Membran 3 abgewandten Seite kontaktieren Anode 1 und Kathode 2 jeweils eine Endplatte 4.

[0060] Die effektive Fläche der Anode 1 und Kathode 2 erstreckt sich senkrecht zur Zeichenebene. Insbesondere weist die elektrochemische Zelle 0 keinen separaten Flussverteiler und keine separate poröse Transportschicht (PTL) oder separate katalytisch aktive Katalysatorschichten auf. Die Funktion von Flussverteiler und PTL übernehmen die Anode 1 und die Kathode 2 selbst, da sie aus einem textilen Flächengebilde bestehen, das sogleich fluidleitend ist. Der Faserwerkstoff enthält Nickel und Eisen. Im einfachsten Fall handelt es sich bei dem Fasermaterial um rostfreien Stahl, der in der Regel Nickel und Eisen enthält. Im Betrieb der Zelle wird durch Oxidation von Nickel und Eisen ein Ni-Fe-Mischoxid bzw. Ni-Fe-Mischhydroxid gebildet, welches katalytisch aktiv ist. Folglich bringt der Faserwerkstoff das katalytisch aktive Material mit, es ist keine zusätzliche Katalysatorschicht notwendig.

[0061] Figur 1b zeigt schematisiert den Betrieb der elektrochemischen Zelle aus Figur 1a. Dabei werden Anode 1 mit Wasser H_2O bzw. einem basischen Elektrolyten getränkt und im Elektrolysebetrieb durchströmt. Zudem wird die Zelle 0 an eine elektrische Spannungsquelle 6 angeschlossen und mit einer elektrischen Spannung U beaufschlagt.

[0062] Die Kathode 2 wird mit einem Edukt-Gasgemisch beaufschlagt enthaltend CO_2 und gasförmiges Wasser H_2O .

[0063] Durch Anlegen der elektrischen Spannung U an Anode 1 (+ Pol) und Kathode 2 (- Pol) entsteht ein gasförmiges Produktgemisch enthaltend Kohlenmonoxid CO , Wasserstoff H_2 und nicht umgesetztes Kohlenstoffdioxid CO_2 . Das Produktgemisch kann auch nicht umgesetztes Wasser enthalten, weil im Katholyten ein Überangebot an Wasser herrscht (nicht eingezeichnet). Das gasförmige Produktgemisch CO , H_2 , CO_2 wird aus dem zweiten Kompartiment mit der Kathode 2 abgezogen.

[0064] In dem ersten Kompartiment mit der Anode 1 entsteht zusätzlich Sauerstoff O_2 , welcher zusammen mit dem Wasser H_2O aus dem ersten Kompartiment mit der Anode 1 abgezogen wird. Der Sauerstoff O_2 entweicht aus dem Wasser H_2O und das Wasser H_2O wird rezykliert.

[0065] Figur 2a zeigt schematisch die Bauweise einer zweiten Ausführungsform einer elektrochemischen Zelle 0 im Querschnitt. Diese umfasst ein erstes Kompartiment mit einer Anode 1, ein zweites Kompartiment mit einer Kathode 2 und eine zwischen Anode 1 und Kathode 2 angeordnete Anionen leitende Membran 3. Die Anode 1 und Kathode 2 sind jeweils als ein textiles Flächengebilde ausgeführt. Die Anode 1 enthält dabei katalytisch aktive nickelhaltige Fasern, währenddessen die Fasern der Kathode aus Kohlenstoff-Fasern ohne katalytische Aktivität bestehen. Bei der Membran 3 handelt es sich um eine Flachmembran aus einem Ionomer, welches gemäß Beispiel 3 der WO 2021/013694 A1 hergestellt sein kann. Die Membran 3 kann gemäß Beispiel 4 der WO 2021/013694 A1 hergestellt sein. Die beiden Elektroden (Anode 1 und Kathode 2) liegen unmittelbar an der Membran 3 an. An ihrer von der Membran 3 abgewandten Seite kontaktieren Anode 1 und Kathode 2 jeweils eine Endplatte 4.

[0066] Die zweite Ausführungsform ist gekennzeichnet durch mindestens eine Katalysatorschicht 5, welche zwischen der Kathode 2 und Membran 3 angeordnet ist. Dabei kann die Katalysatorschicht 5 auf der Kathode 2 und/oder auf der kathodischen Seite der Membran 3 aufgetragen sein. Die Katalysatorschicht 5 enthält katalytisch aktive Partikel bzw. katalytisch aktive Beschichtung (Elektrokatalysator), die ohne einen Ionomer auf der Kathode 2 oder mit einem Ionomer auf der Kathode 2 oder über einen Ionomer auf der Membran 3 fixiert sind. Dank der katalytischen Aktivität der Katalysatorschicht 5 kann die textile Kathode 2 aus einfachen Kohlefasern aufgebaut werden, die selbst nicht katalytisch aktiv sind und nur elektrisch leitfähig sind. Bei den in der Katalysatorschicht 5 enthaltenen, katalytisch aktiven Partikeln bzw. katalytisch aktiver Beschichtung handelt es sich um Au-, Pt-, Rh-, Ru-, Pd-, Ag-, Ni-, Co-, Cu-, Fe-, Mn-, Mo-haltige metallische Partikel oder Legierungen oder Beschichtung oder Verbindungen wie z.B. Sulfide, Selenide, Oxide, Mischoxide, Hydroxide, Mischhydroxide, Spinele oder Perowskite mit einer Partikelgröße bzw. Dicke der Beschichtung von 1 nm bis 10 μm . Katalytisch aktive Partikel können freistehend sein oder auf kohlenstoffhaltigen Materialien wie z.B. Ruß oder Kohle oder auf Oxiden wie z.B. CeO_2 , TiO_2 oder WOs geträgert sein. Die Konzentration des Aktivmaterials beträgt zwischen 0.01 mg/cm^2 und 25 mg/cm^2 , bevorzugt zwischen 0.05 mg/cm^2 und 5 mg/cm^2 bezogen auf der Membran- bzw. Elektrodenfläche (Kathode 2). Die Dicke der partikelhaltigen Katalysatorschicht beträgt zwischen 1 μm und 500 μm , bevorzugt zwischen 5 μm und 100 μm . Bei dem Ionomer handelt es sich vorzugsweise um dasselbe Material, aus dem die Membran 3 hergestellt wurde (Beispiel 3 der WO 2021/013694 A1). Sofern die Katalysatorschicht 5 auf der Membran 3 aufgetragen ist, ist die Membran 3 aufgrund ihrer aktiven Katalysatorschicht 5 als eine "catalyst coated membrane" - CCM aufzufassen. Falls die Katalysatorschicht 5 auf die Kathode 2 aufgetragen ist, ist die Kathode 2 aufgrund ihrer aktiven Katalysatorschicht 5 als eine "catalyst coated substrate" - CCS aufzufassen.

[0067] Anode 1, Kathode 2 und Endplatten 4 sind bei der zweiten Ausführungsform (Fig. 2a) genauso wie bei der ersten Ausführungsform (Fig. 1a). Auch hier sind die Bauteile 1, 2, 3 und 4 direkt aneinander kontaktiert, wobei zwischen der Kathode 2 und Membran 3 die Katalysatorschicht 5 angeordnet ist. Dies ist aber kein Widerspruch, weil die Katalysatorschicht 5 als Bestandteil der Kathode 2 (CCS-Ansatz) oder der Membran 3 (CCM-Ansatz) aufgefasst wird.

[0068] Figur 2b zeigt schematisiert den Betrieb der elektrochemischen Zelle aus Figur 2a. Dabei werden Anode 1 mit

Wasser H₂O bzw. einem basischen Elektrolyten getränkt und im Elektrolysebetrieb durchströmt.

[0069] Die Kathode 2 wird mit einem Edukt-Gasgemisch beaufschlagt enthaltend CO₂ und gasförmiges Wasser H₂O.

[0070] Durch Anlegen einer elektrischen Spannung an Anode 1 (+ Pol) und Kathode 2 (- Pol) entsteht ein gasförmiges Produktgemisch enthaltend Kohlenmonoxid CO, Wasserstoff H₂ und nicht umgesetztes Kohlenstoffdioxid CO₂. Das

[0071] In dem ersten Kompartiment mit der Anode 1 entsteht zusätzlich Sauerstoff O₂, welcher zusammen mit dem Wasser H₂O aus dem ersten Kompartiment mit der Anode 1 abgezogen wird. Der Sauerstoff O₂ entweicht aus dem Wasser H₂O und das Wasser H₂O wird rezykliert.

Bezugszeichen

[0072]

0	Elektrochemische Zelle
1	Anode
2	Kathode
3	Anionen leitende Membran
4	Endplatte
5	Katalysatorschicht
6	Spannungsquelle
U	Elektrische Spannung
H ₂ O	Wasser bzw. ein basischer Elektrolyt
H ₂	Wasserstoff
O ₂	Sauerstoff
CO	Kohlenstoffmonoxid
HCO ₃ ⁻	Hydrogencarbonat
Na ⁺	Na-Ionen
NaHCO ₃	Natriumhydrogencarbot

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von kohlenstoffhaltigen Produkten mit den folgenden Schritten:

- a) Bereitstellen von mindestens einer elektrochemischen Zelle, wobei die elektrochemische Zelle zwei Kompartimente umfasst, die durch mindestens eine ionenleitende Membran voneinander getrennt sind, wobei in dem ersten Kompartiment eine Anode enthaltend mindestens einen ersten Katalysator angeordnet ist und wobei in dem zweiten Kompartiment eine Kathode enthaltend mindestens einen zweiten Katalysator angeordnet ist;
- b) Bereitstellen einer elektrischen Spannungsquelle;
- c) Bereitstellen von Wasser oder von einem wässrigen Elektrolyten mit einem pH-Wert zwischen 7 und 15 im ersten Kompartiment;
- d) Bereitstellen eines Edukt-Gasgemisches im zweiten Kompartiment, wobei das Edukt-Gasgemisch mindestens Kohlenstoffdioxid und gasförmiges Wasser enthält;
- e) Beaufschlagen von Anode und Kathode mit einer von der elektrischen Spannungsquelle bezogenen elektrischen Spannung;
- f) Abziehen eines Produktgemisches aus dem zweiten Kompartiment, wobei das Produktgemisch Kohlenstoffdioxid und zumindest ein von Kohlenstoffdioxid unterschiedliches, kohlenstoffhaltiges Produkt enthält;
- g) Abtrennen des kohlenstoffhaltigen Produktes aus dem Produktgemisch;

dadurch gekennzeichnet,

dass ein textiles Flächengebilde als Anode verwendet wird, wobei das textile Flächengebilde nickelhaltige Liniengebilde umfasst,
und **dass** das in den nickelhaltigen Liniengebilden enthaltene Nickel als erster Katalysator verwendet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem zweiten Kompartiment ein absoluter Druck oder ein CO₂-Partialdruck von mindestens 1*10⁵ Pa oder mindestens 5*10⁵ Pa oder mindestens 20*10⁵ Pa oder mindestens 30*10⁵ Pa herrscht.

3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem ersten Kompartiment ein Druck von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $1,2 \cdot 10^5$ Pa oder von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $5 \cdot 10^5$ Pa oder von $1 \cdot 10^5$ Pa bis $30 \cdot 10^5$ Pa herrscht.
- 5 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** das textile Flächegebilde direkt an der Membran anliegt.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nickelhaltigen Liniengebilde mit einer katalytisch aktiven Beschichtung versehen sind, wobei die katalytisch aktive Beschichtung mindestens ein Element ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Au, Pt, Ir, Rh, Ru, Pd, Ag, Ni, Co, Cu, Fe, Mn, Mo enthält, oder eine Verbindung, insbesondere ein Oxid, Mischoxid, Hydroxid, Mischhydroxid, Spinel oder Persovkit des aus dieser Gruppe ausgewählten Elements.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** das textile Flächegebilde frei ist von einer Beschichtung enthaltend Polymere und katalytisch aktive Partikel, insbesondere, dass das textile Flächegebilde frei ist von einer Beschichtung enthaltend ionisch leitende Polymere und katalytisch aktive Partikel.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nickelhaltigen Liniengebilde aus einem nickelhaltigen Metallwerkstoff bestehen.
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem nickelhaltigen Metallwerkstoff um Nickel oder um einen nickelhaltigen Stahl oder um eine nickelhaltige Legierung handelt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die nickelhaltigen Liniengebilde ein Substrat umfassen, das mit einer nickelhaltigen Beschichtung versehen ist.
- 30 10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Werkstoff des Substrats ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Stahl, nickelhaltiger Stahl, nickelhaltiger rostfreier Stahl, nickelhaltige Legierung, vernickelbares Polymer, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymer (ABS).
- 35 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** als erster Katalysator ausschließlich das in den nickelhaltigen Liniengebilde enthaltene Nickel verwendet wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem textilen Flächegebilde um eine textile Struktur handelt, welche ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Gewebe, Gewirk, Gestrick, Gelege, Vlies, Filz.
- 40 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei den Liniengebilden um Fasern oder um Fäden oder um Garn handelt.
- 45 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** das textile Flächegebilde mindestens zwei Schichten umfasst, die sich hinsichtlich der Feinheit der darin enthaltenen, nickelhaltigen Liniengebilde unterscheiden, wobei die Schicht mit den feineren Liniengebilde in Richtung der Membran angeordnet ist.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Katalysator in eine Schicht enthaltend ein Polymer oder einen Ionomer eingebettet ist, wobei die Schicht auf einen Träger aufgetragen ist.
- 50 16. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Träger um die ionenleitende Membran handelt.
- 55 17. Verfahren nach Anspruch 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem Träger um die Kathode oder zumindest einen Teil der Kathode handelt, wobei die Kathode bzw. der Teil der Kathode, auf den die Schicht aufgetragen ist, von einer porösen Struktur aus einem elektrisch leitfähigen Material gebildet ist.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Katalysator mindestens ein Element enthält, welches ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Cu, Ni, Zn, Fe, Co, Mn, Mo, Au, Ag, Pd; oder dass der zweite Katalysator mindestens eine Verbindung des aus dieser Gruppe ausgewählten Elements enthält.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt um Ethen handelt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt um Methan handelt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt um Kohlenstoffmonoxid handelt.

22. Verfahren nach Anspruch 21, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Produktgemisch neben Kohlenstoffmonoxid auch Wasserstoff enthält.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet, dass** das kohlenstoffhaltige Produkt ein bis sechs Kohlenstoffatome enthält, und dass es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt um einen Alkohol oder um ein Diol oder um einen Aldehyd handelt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt um Ethanol handelt.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, zusätzlich mit den folgenden Schritten:

- h) Abziehen einer Flüssigkeit aus dem zweiten Kompartiment, wobei die Flüssigkeit mindestens ein kohlenstoffhaltiges Produkt in flüssiger Form und Wasser bzw. wässriger Elektrolyt enthält;
- i) Abtrennen des kohlenstoffhaltigen Produkts aus der Flüssigkeit.

26. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt in flüssiger Form um einen Alkohol oder um ein Diol oder um einen Aldehyd handelt, und dass das kohlenstoffhaltige Produkt ein bis sechs Kohlenstoffatome aufweist.

27. Verfahren nach Anspruch 25, **dadurch gekennzeichnet, dass** es sich bei dem kohlenstoffhaltigen Produkt in flüssiger Form um Formiat oder um Acetat oder um eine Monocarbonsäure oder um eine Dicarbonsäure handelt.

28. Verwendung eines textilen Flächengebildes enthaltend nickelhaltige Liniengebilde als elektrokatalytisch aktive Anode auf der Sauerstoffseite einer elektrochemischen Reduktion von Kohlenstoffdioxid im alkalischen Milieu, vorzugsweise in Abwesenheit weiterer Elektrokatalysatoren auf der Sauerstoffseite.

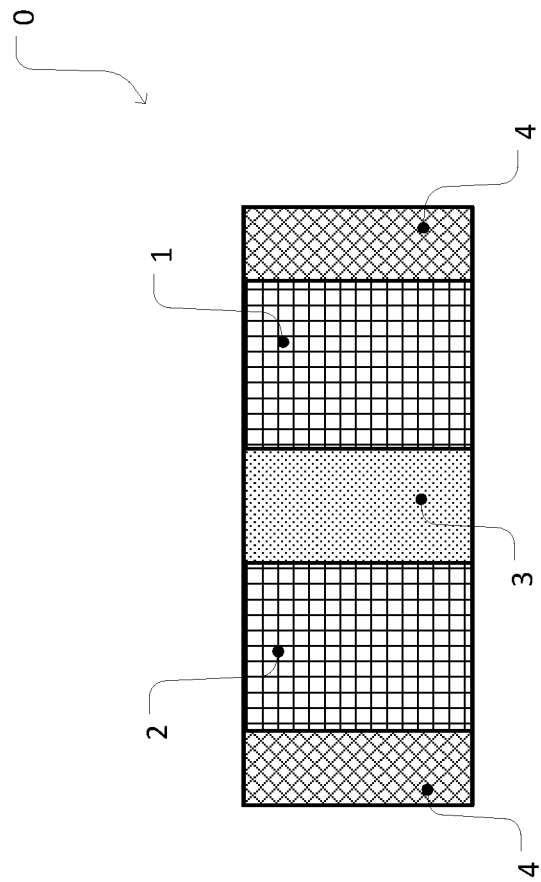
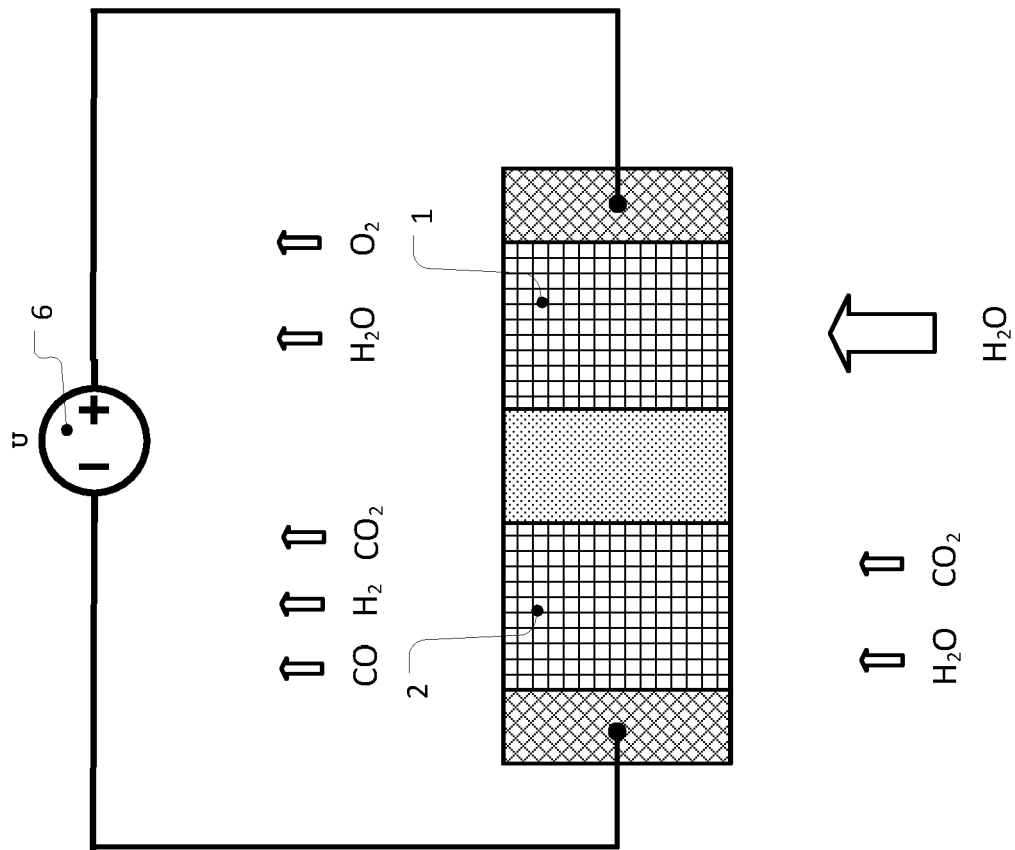


Fig. 1a



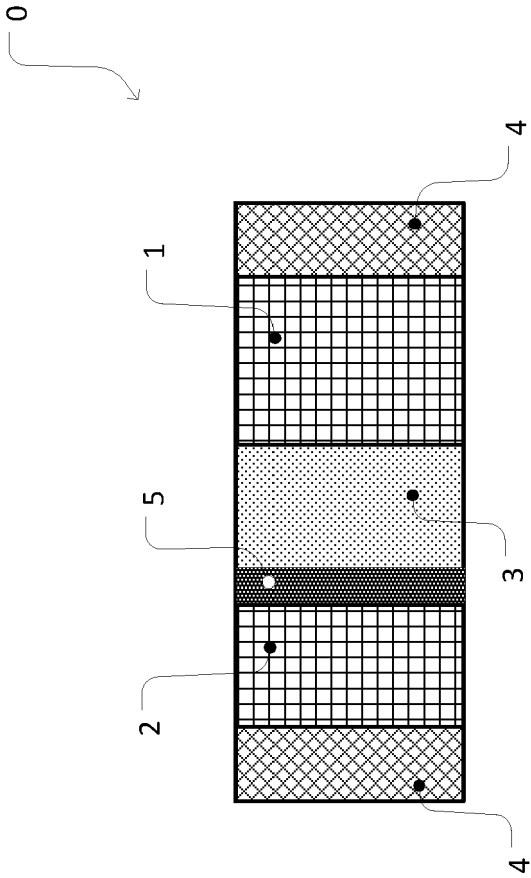


Fig. 2a

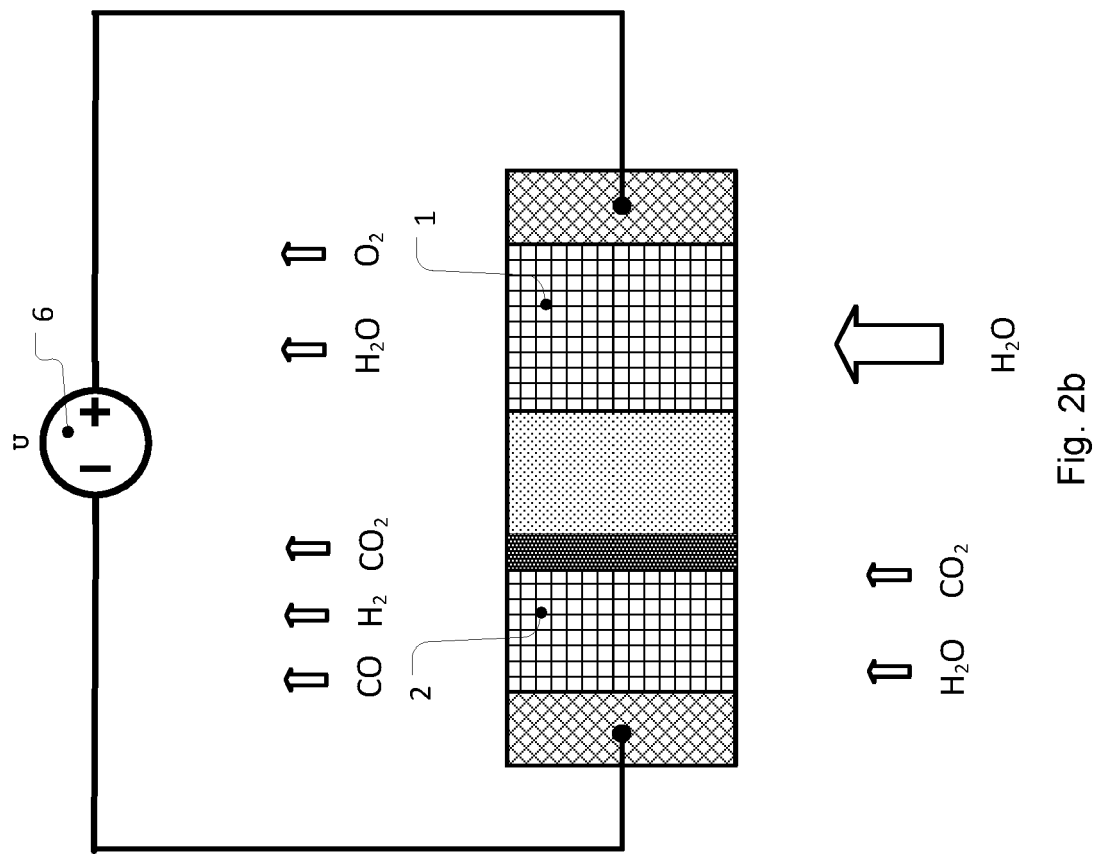


Fig. 2b



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 17 3113

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2023/038116 A1 (ASAHI CHEMICAL IND [JP]) 16. März 2023 (2023-03-16)	1-10, 12-28	INV.
A	* das ganze Dokument *	11	C25B1/04
	-----		C25B1/23
			C25B3/03
A	US 2021/115573 A1 (TANAKA YASUYUKI [JP] ET AL) 22. April 2021 (2021-04-22)	1-28	C25B3/07
	* Absatz [0111] *		C25B3/26
	-----		C25B9/23
			C25B11/042
A	US 2023/079481 A1 (ONO AKIHIKO [JP] ET AL) 16. März 2023 (2023-03-16)	1-28	C25B11/046
	* Absatz [0133] *		C25B11/052
	-----		C25B11/056
			C25B11/075
A	WO 2022/020950 A1 (ELECTRO CARBONE INC) 3. Februar 2022 (2022-02-03)	1-28	
	* Abbildungen 1, 13 *		

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München		20. November 2023	Ritter, Thomas
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
A : technologischer Hintergrund		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
O : mündliche Offenbarung		L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument	
P : Zwischenliteratur		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 23 17 3113

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-11-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2023038116 A1	16-03-2023	KEINE	
US 2021115573 A1	22-04-2021	CN 111699280 A	22-09-2020
		EP 3778991 A1	17-02-2021
		JP 6621970 B1	18-12-2019
		JP WO2019188260 A1	30-04-2020
		KR 20200133725 A	30-11-2020
		PH 12020551499 A1	01-09-2021
		TW 201942415 A	01-11-2019
		US 2021115573 A1	22-04-2021
		WO 2019188260 A1	03-10-2019
US 2023079481 A1	16-03-2023	CN 115807236 A	17-03-2023
		EP 4151773 A1	22-03-2023
		JP 2023042896 A	28-03-2023
		US 2023079481 A1	16-03-2023
WO 2022020950 A1	03-02-2022	CA 3186013 A1	03-02-2022
		EP 4189142 A1	07-06-2023
		US 2023279563 A1	07-09-2023
		WO 2022020950 A1	03-02-2022

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

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

- DE 102015213947 A1 [0020] [0027]
- WO 2021013694 A1 [0059] [0065] [0066]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **KÜNGAS, RAINER.** Review - Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, 044508 [0011]
- **ROBERT, MARC COSTENTIN ; CYRILLE DAASBJERG, KIM.** Carbon Dioxide Electrochemistry - Homogeneous and Heterogeneous Catalysis - 10.6.2 Gas Diffusion Electrode Structure and Function. Royal Society of Chemistry, 2021 [0012]
- **D. A. SALVATORE ; D. M. WEEKES ; J. HE ; K. E. DETTELBACH ; Y. C. LI ; T. E. MALLOUK ; C. P. BERLINGUETTE.** Electrolysis of Gaseous CO₂ to CO in a Flow Cell with a Bipolar Membrane. *ACS Energy Lett.*, 2018, vol. 3 (1), 149-154 [0013]
- **B. ENDRÖDI ; E. KECSNOVITY ; A. SAMU ; F. DARVAS ; R. V. JONES ; V. TÖRÖK ; A. DANYI ; C. JANÁKY.** *ACS Energy Letters*, 2019, vol. 4 (7), 1770-1777 [0015]