



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C25B 1/22 (2018.08); C25B 15/08 (2018.08); C25B 3/04 (2018.08); C25B 9/08 (2018.08)

(21) (22) Заявка: 2017145096, 19.05.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.05.2016Дата регистрации:
18.04.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
22.05.2015 DE 10 2015 209 509.6

(45) Опубликовано: 18.04.2019 Бюл. № 11

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 22.12.2017(86) Заявка РСТ:
EP 2016/061177 (19.05.2016)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2016/188829 (01.12.2016)Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр. 3, ООО
"Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КРАУЗЕ, Ральф (DE),
НОЙБАУЭР, Себастьян (DE),
РЕЛЛЕР, Кристиан (DE),
ШМИД, Гюнтер (DE),
ВОЛКОВА, Елена (DE)

(73) Патентообладатель(и):

СИМЕНС АКЦИЕНГЕЗЕЛЛЬШАФТ (DE)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2013/105304 A1, 02.05.2013. US
2013/186771 A1, 25.07.2013. US 2014/093799
A1, 03.04.2014. US 2012/318680 A1, 20.12.2012.
WO 2013/178803 A1, 05.12.2013. WO 2012/
128148 A1, 27.09.2012. RU 2493293 C2,
20.09.2013.(54) ЭЛЕКТРОЛИЗНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ УТИЛИЗАЦИИ ДИОКСИДА
УГЛЕРОДА С ПРОТОНОДОНОРНЫМ БЛОКОМ И СПОСОБ ВОССТАНОВЛЕНИЯ

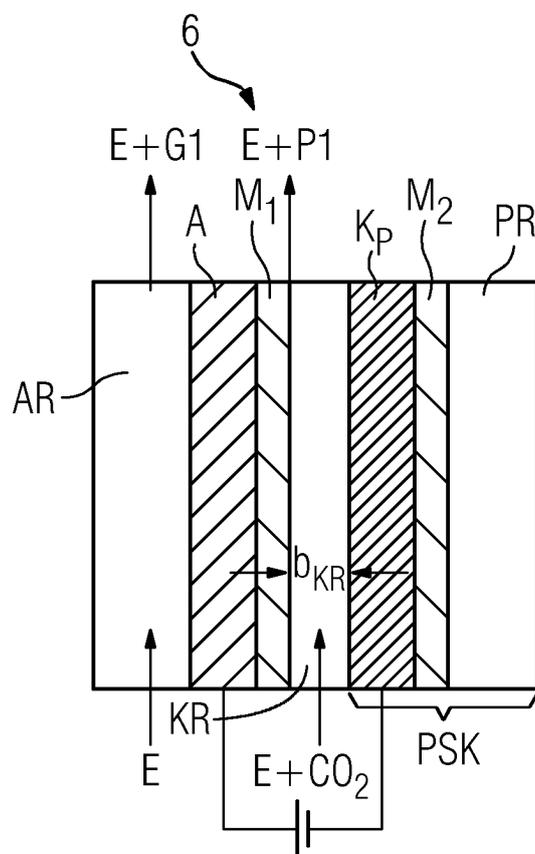
(57) Реферат:

Изобретение относится к электролизной системе для утилизации диоксида углерода, содержащей электролизную ячейку (6, 7, 8, 9) с анодом (А) в анодном пространстве (AR), катодом (К) в катодном пространстве (KR) и первой и второй мембранами (M1, M2), причем катодное пространство (KR) имеет первый вход для диоксида углерода (CO₂) и выполнено так, чтобы приводить поступающий диоксид углерода (CO₂) в контакт с катодом (К), причем электролизная система содержит протонодонорный блок, и катодное пространство (KR) соединено с протонодонорным блоком через

второй вход для протонов (H⁺), который выполнен так, чтобы приводить поступающие в катодное пространство (KR) протоны (H⁺) в контакт с катодом (К), причем протонодонорный блок содержит протонный резервуар (PR) и протонопроницаемую мембрану (M2), которая действует как второй вход для протонов (H⁺) в катодное пространство (KR), причем первая мембрана (M1) расположена между анодом (А) и катодом (К), а вторая мембрана (M2) расположена между катодом (К) и протонным резервуаром (PR), и по меньшей мере вторая мембрана (M2) является протонопроницаемой.

Также изобретение относится к способу восстановления для утилизации диоксида углерода. Использование предлагаемого изобретения позволяет регулировать абсолютную концентрацию диоксида углерода в жидкой фазе,

но прежде всего локальную доступность физически растворенного диоксида углерода в непосредственной близости к поверхности электрода. 2 н. и 11 з.п. ф-лы, 1 табл., 9 ил.



ФИГ. 6

RU 2685421 C1

RU 2685421 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(19) **RU** (11) **2 685 421**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C25B 15/08 (2006.01)
C25B 1/22 (2006.01)
C25B 3/04 (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01)

(52) CPC

C25B 1/22 (2018.08); C25B 15/08 (2018.08); C25B 3/04 (2018.08); C25B 9/08 (2018.08)(21) (22) Application: **2017145096, 19.05.2016**(24) Effective date for property rights:
19.05.2016Registration date:
18.04.2019

Priority:

(30) Convention priority:
22.05.2015 DE 10 2015 209 509.6(45) Date of publication: **18.04.2019** Bull. № 11(85) Commencement of national phase: **22.12.2017**(86) PCT application:
EP 2016/061177 (19.05.2016)(87) PCT publication:
WO 2016/188829 (01.12.2016)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaya, 25, str. 3, OOO
"Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**KRAUSE, Ralf (DE),
NEUBAUER, Sebastian (DE),
RELLER, Christian (DE),
SCHMID, Guenter (DE),
VOLKOVA, Elena (DE)**

(73) Proprietor(s):

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT (DE)(54) **ELECTROLYSIS SYSTEM FOR ELECTROCHEMICAL UTILIZATION OF CARBON DIOXIDE WITH PROTON-DONATING UNIT AND METHOD OF RESTORE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an electrolysis system for recycling carbon dioxide, comprising electrolysis cell (6, 7, 8, 9) with anode (A) in anode space (AR), cathode (K) in cathode space (KR) and first and second membranes (M1, M2), wherein cathode space (KR) has first inlet for carbon dioxide (CO₂) and is configured to drive incoming carbon dioxide (CO₂) into contact with cathode (K), wherein the electrolysis system contains a proton-donor unit, and the cathode space (KR) is connected to the proton-donor unit through the second proton input (H⁺), which is configured to bring protons (H) into the cathode space (KR)⁺ into contact with cathode (K), wherein proton-

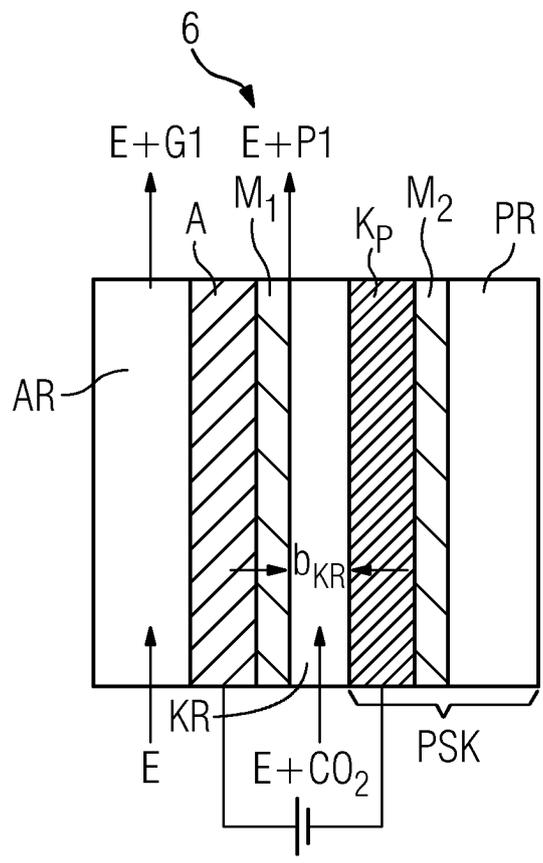
donor unit comprises proton reservoir (PR) and proton-permeable membrane (M2), which acts as second input for protons (H⁺) into cathode space (KR), wherein first membrane (M1) is located between anode (A) and cathode (K), and second membrane (M2) is located between cathode (K) and proton reservoir (PR), and at least second membrane (M2) is proton-permeable. Invention also relates to a recovery method for recycling carbon dioxide.

EFFECT: use of the present invention enables to control the absolute concentration of carbon dioxide in the liquid phase, but primarily local accessibility of physically dissolved carbon dioxide in close proximity to the surface of the electrode.

13 cl, 1 tbl, 9 dwg

RU 2 685 421 C 1

RU 2 685 421 C 1



ФИГ. 6

Настоящее изобретение относится к способу восстановления и к электролизной системе для электрохимической утилизации диоксида углерода. Диоксид углерода вводят в электролизную ячейку и восстанавливают на катоде.

Уровень техники

5 В настоящее время около 80% мировой потребности в энергии удовлетворяется за счет сжигания ископаемого топлива, процесс горения которого обуславливает суммарные мировые выбросы в атмосферу примерно 34000 миллионов тонн диоксида углерода в год. Путем выделения в атмосферу удаляется большая часть диоксида углерода, которая, например, в случае электростанций, работающих на буром угле,
10 может составлять до 50000 тонн в сутки. Диоксид углерода относится к так называемым парниковым газам, негативное влияние которых на атмосферу и климат является предметом обсуждения. Так как диоксид углерода имеет очень низкий термодинамический потенциал, его очень сложно восстановить до продуктов, пригодных для дальнейшего использования, так что фактически утилизация диоксида углерода до
15 сих пор допускалась лишь теоретически в академических кругах.

Естественное разложение диоксида углерода происходит, например, в результате фотосинтеза. При этом диоксид углерода превращается в углеводы в процессе, пространственно разделенном на временном и молекулярном уровне на много ступеней. Таким образом, этот процесс не легко адаптировать к промышленному масштабу.
20 Копирование естественного процесса фотосинтеза с помощью промышленного фотокатализа до сих пор является недостаточно эффективным.

Альтернативой является электрохимическое восстановление диоксида углерода. Систематические исследования электрохимического восстановления диоксида углерода находятся еще на довольно ранней стадии. Только в последние несколько лет стали
25 предприниматься попытки разработать электрохимическую систему, которая позволит восстанавливать приемлемые количества диоксида углерода. Лабораторные исследования показали, что для электролиза диоксида углерода в качестве катализаторов предпочтительно использовать металлы. В публикации Y. Hori "Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes" в С. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, 89-189, приводятся эффективности Фарадея на разных
30 металлических катодах, смотри таблицу 1. Если, например, на серебряном, золотом, цинковом, палладиевом и галлиевом катодах диоксид углерода почти полностью восстанавливается до монооксида углерода, на медном катоде образуется большое число углеводородов в качестве продуктов реакции.

35 Так, например, на серебряном катоде будет образовываться преимущественно монооксид углерода и мало водорода. Возможные реакции на аноде и катоде можно представить следующими уравнениями реакции:

40 катод:	$2\text{CO}_2 + 4\text{e}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{OH}^-$
	$2\text{CO}_2 + 12\text{e}^- + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 12\text{OH}^-$
	$\text{CO}_2 + 8\text{e}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + 8\text{OH}^-$
анод:	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

45 Или, альтернативно, когда имеется хлорсодержащий электролит: $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$

Особый научный интерес представляет, например, электрохимическое образование монооксида углерода, метана или этана. Они являются более энергетически ценными продуктами, чем диоксид углерода.

Таблица 1

Электрод	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Всего
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
Ti	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

В таблице указаны эффективности Фарадея (в %) для продуктов, образующихся при восстановлении диоксида углерода на различных металлических электродах. Указанные значения действительны для 0,1М раствора гидрокарбоната калия как электролита и плотности тока ниже 10 мА/см².

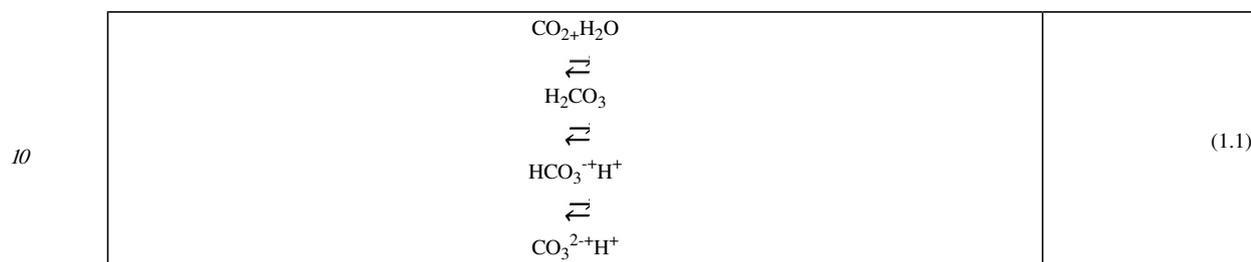
При электрохимической конверсии диоксида углерода в энергетически более ценный продукт представляет интерес повышение плотности тока и, как результат, повышение степени превращения. Гарантировать высокую плотность тока или ее дальнейшее повышение сложно, поскольку в известных до сих пор способах и применяющихся электролизных системах необходимо учитывать макрокинетические эффекты, как, например, лимитирование массопереноса от электролита к электроду в непосредственной близости от граничной поверхности жидкость-твердое. Восстановление диоксида углерода протекает на каталитически активной поверхности катода.

До сих пор проблема лимитирования массопереноса решалась применением газодиффузионных электродов, которые могут интенсифицировать процесс и сделать существующие электрохимические процессы достаточно экономичными и конкурентоспособными. Однако такой подход не позволил до сих пор достичь дальнейшего повышения степени превращения.

Электролизные ячейки, подходящие для электрохимического восстановления диоксида углерода, состоят обычно из анодного и катодного пространства. На фигурах 2-4 схематически показаны примеры конфигурации ячеек. Конструкция с газодиффузионным электродом показана, например, на фигуре 3. В этом исполнении электролизной ячейки диоксид углерода вводится через пористый катод напрямую с поверхности катода в катодное пространство.

Прежние способы восстановления диоксида углерода учитывали только превращение физически растворенного или газообразного диоксида углерода в реакционном пространстве. Ни один из известных подходов к проблеме восстановления диоксида углерода не учитывал химически связанную часть диоксида углерода в электролизной системе: полное количество диоксида углерода, присутствующего в электролизной системе, складывается из химической и физической составляющих. Находится ли диоксид углерода химически связанным или физически растворенным в электролите, зависит

от различных факторов, таких, например, как значение рН, температура, концентрация электролита или парциальное давление диоксида углерода. Эти две фракции диоксида углерода находятся в равновесном соотношении. В системе "диоксид углерода в водном растворе карбоната или гидрокарбоната" это равновесное соотношение может быть описано следующим химическим уравнением:



согласно которому диоксид углерода находится химически связанным в виде углекислоты (H_2CO_3) или карбоната (CO_3^{2-}), например, карбоната калия или гидрокарбоната калия, как встречается, например, в системе очистки поташем. Однако диоксид углерода может быть также газообразным или физически растворенным. Кроме того, процесс физического растворения происходит до установления равновесия в растворе, которое в предположении закона Генри зависит от температуры, концентрации и давления:

$\chi_i \cdot H_{ij} = P$	(1.2)
---------------------------	-------

При этом χ_i означает количество вещества и составляет менее 0,01. P означает давление, которое составляет менее 2 бар. H_{ij} означает константу Генри.

Было показано, например, в публикации "CO₂-reduction, catalyzed by metal electrodes", Y. Hori, *Handbook of Fuel Cells - Fundamentals, Technology and Applications*, W. Vielstich et al. (Eds.), John Wiley & Sons, Ltd., 2010, p. 2, or fig. 1, что для электрохимического превращения доступен только физически растворенный диоксид углерода. Если желательно повысить количество этого физически растворенного диоксида углерода согласно закону Генри, например, путем повышения парциального давления диоксида углерода P , следствием этого, согласно равновесной химической реакции (1.1), будет то, что более значительная часть будет реагировать до карбонатов или гидрокарбонатов и, таким образом, концентрация собственно диоксида углерода в растворе снова снизится.

Несмотря на повышение содержания растворенного диоксида углерода, непосредственно на поверхности электрода при повышении степени превращения возникает лимитирование массопереноса из катодного пространства к граничной поверхности катода. В таком случае может также возрасти нежелательное образование водорода на реакционной поверхности как процесс, конкурентный восстановлению диоксида углерода. Образование водорода на поверхности катода неизбежно ведет, в свою очередь, к очень нежелательному снижению селективности продукта.

На фигуре 1 для пояснения зависимости концентрации от значений рН приведен пример диаграммы Хэгга для 0,05-молярного раствора диоксида углерода. В области средних значений рН диоксид углерода и его соли находятся рядом. Если в сильно щелочном растворе диоксид углерода (CO_2) предпочтительно присутствует в виде карбоната (CO_3^{2-}), в области средних значений рН предпочтительно в виде

гидрокарбоната (HCO_3^-), то при низких значениях рН в кислой среде происходит вытеснение гидрокарбонат-ионов из раствора в виде диоксида углерода. Согласно диаграмме Хэгга или уравнениям 1 и 2, концентрация диоксида углерода в содержащем гидрокарбонат электролите может быть очень низкой, несмотря на высокую концентрацию гидрокарбоната, в диапазоне от 0,1 моль/л до более чем 1 моль/л и вплоть до предела растворимости соответствующей соли.

Таким образом, с помощью этой диаграммы можно еще раз показать, что в зависимости от значения рН и концентрации большая часть диоксида углерода является химически связанной и, таким образом, не доступна для электрохимической утилизации.

Следовательно, существует техническая проблема предложить улучшенное решение для электрохимической утилизации диоксида углерода, которое не имеет недостатков, известных из уровня техники. В частности, предлагаемое решение должно позволять особенно эффективное превращение диоксида углерода. Задачей изобретения является разработать улучшенный способ восстановления и электролизную систему для утилизации диоксида углерода.

Задачи, стоящие в основе настоящего изобретения, решены посредством электролизной системы согласно пункту 1 формулы изобретения, а также посредством способа восстановления по пункту 12. Предпочтительные варианты осуществления изобретения являются предметом зависимых пунктов.

Описание изобретения

Предлагаемая изобретением электролизная система для утилизации диоксида углерода содержит электролизную ячейку с анодом в анодном пространстве, катодом в катодном пространстве и по меньшей мере одну мембрану, причем катодное пространство имеет первый вход для диоксида углерода и выполнено так, чтобы привести поступающий диоксид углерода в контакт с катодом. При этом под мембраной понимается механически разделяющий слой, например, диафрагма, которая отделяет друг от друга по меньшей мере продукты электролиза, образующиеся в анодном пространстве и катодном пространстве. Говорят также о разделительной мембране или разделительном слое. Так как продукты электролиза могут быть также газообразными веществами, предпочтительно использовать мембрану с высокой точкой пузырька, 10 мбар или больше. При этом так называемая точка пузырька является определяющим параметром для используемой мембраны, описываемым, начиная с какой разницы давлений ΔP между двумя сторонами мембраны начнется течение газа через мембрану.

Через первый вход для диоксида углерода диоксид углерода можно ввести в катодное пространство в химически связанной форме, например, как карбонат или гидрокарбонат в электролите, также через первый вход в катодное пространство можно ввести углекислый газ отдельно от электролитов или физически растворенного диоксида углерода в электролите. В частности, имеется в виду впускное отверстие для электролита и исходных веществ. Даже если диоксид углерода входит в катодное пространство газообразным или растворенным, часть его, согласно вышеописанным равновесным реакциям, вступает в химическое соединение с веществами, содержащимися в электролите, в частности, в условиях щелочного рН.

Кроме того, электролизная система содержит протонодонорный блок, и катодное пространство соединено с протонодонорным блоком через второй вход для протонов. Второй вход для протонов выполнен так, чтобы протоны в катодном пространстве входили в контакт с поверхностью катода. При этом протонодонорный блок определен так, чтобы предоставлять действительно свободные протоны, то есть катионы водорода.

Водород (H_2) или другие соединения водорода не являются протонами в контексте протонодонорного блока согласно изобретению.

С помощью протонодонорного блока можно осуществить в электролизной системе локальное снижение рН, что способствует образованию физически растворенного диоксида углерода на граничной реакционной поверхности катода и, тем самым, значительно повышает степень превращения.

Типично электролизная система содержит протонодонорный блок, который включает протонный резервуар и протонопроницаемую мембрану. При этом протонопроницаемая мембрана действует как второй впуск в катодное пространство для протонов. В то время как преимуществом протонного резервуара является непрерывная дополнительная доставка протонов, протонопроницаемая мембрана служит для обеспечения притока чистых ионов или протонов в катодное пространство и одновременно для задержки других молекул, жидкостей или газов. Протонопроницаемая мембрана предпочтительно содержит сульфированный политетрафторэтилен. Как альтернатива, в качестве протонопроницаемой мембраны можно использовать катионообменную мембрану.

В одном варианте осуществления изобретения электролизная система содержит резервуар кислоты в качестве протонного резервуара, который содержит, в частности, кислоту Бренстеда. Кислотой Бренстеда является, например, серная кислота, фосфорная кислота, азотная кислота, соляная кислота, а также различные органические кислоты, как, например, уксусная кислота или муравьиная кислота. Определение кислоты по Бренстеду описывает кислоты как так называемые доноры протонов, то есть частицы, которые могут отдавать протоны, т.е. положительно заряженные ионы водорода. Согласно определению параметра рKs, соответственно согласно уравнению 1, предпочтительно использовать кислоты Бренстеда, у которых значение рKs соответственно меньше, чем рKs водных растворов карбонатов, гидрокарбонатов или дигидрокарбонатов. Меньше в этом случае означает, что кислота является более сильной.

Преимущество резервуара кислоты заключается в том, что он позволяет получить относительно непрерывный источник протонов, который не требует дополнительного внесения внешней энергии.

В следующем варианте осуществления изобретения электролизная система включает вторую протонопроницаемую мембрану, которая содержит сульфированный политетрафторэтилен. Предпочтительно в качестве протонопроницаемой мембраны используется мембрана типа Nafion.

Эта мембрана может быть выполнена, например, многослойной или пористой. В качестве первой мембраны, то есть разделительной мембраны, можно также использовать протонопроницаемую мембрану, такую как протонодонорный блок.

Типично катодное пространство электролизной системы содержит смесь католит-диоксид углерода, причем католит содержит карбонатные и/или гидрокарбонатные анионы. Кроме того, католит в катодном пространстве электролизной системы содержит, в частности, ионы щелочного металла и/или аммония (NH_4^+). Щелочными металлами называют химические элементы литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций из первой группы периодической системы элементов. Электролит, содержащий карбонат и/или гидрокарбонат, выгоден тем, что он содержит химически связанный диоксид углерода. Альтернативно или дополнительно, диоксид углерода можно вводить в катодное пространство в растворенной или газообразной форме. Величина рН католита в катодном пространстве предпочтительно составляет от 4 до 14.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения электролизная система содержит анодное пространство, которое действует как протонный резервуар. При этом можно, например, использовать электролизную систему, в которой единственная протонопроницаемая мембрана одновременно выполняет функцию
5 разделения катодного и анодного пространств, а также функцию подвода протонов в катодное пространство. Альтернативно анодное пространство, которое действует как протонный резервуар, соединено с катодным пространством через мембрану и пористый анод. Другие альтернативные решения выявляются из следующих вариантов осуществления с двумя протонными резервуарами, например, также соединяющимися.
10 При этом соединение протонного резервуара не является строго обязательным, так как протоны в свою очередь могут также образовываться на аноде, что зависит от концентрации электролита. Для выделения диоксида углерода концентрация должна быть соответственно высокой.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения электролизная система содержит первую и вторую мембрану, причем первая мембрана расположена
15 между анодом и катодом как разделительная мембрана, а вторая мембрана расположена между катодом и протонным резервуаром, и по меньшей мере эта вторая мембрана является протонопроницаемой. Эта конфигурация электролизной системы является выгодной, так как соединение протонного резервуара с катодом через
20 протонопроницаемую мембрану гарантирует, что протоны могут доставляться непосредственно к реакционной поверхности катода. Кроме того, катод предпочтительно выполнен пористым и всей поверхностью находится в прямом контакте с протонопроницаемой мембраной, примыкающей к протонному резервуару. В такой конструкции можно по отдельности выбирать и согласовывать между собой,
25 например, анолит, католит и источник протонов, например, кислоту или смесь кислот.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения катодное пространство электролизной системы выполнено как католитная щель, которая простирается вдоль катода и ширина которой, то есть ее размер в направлении
30 перпендикулярно поверхности катода, составляет не более 5 мм. Таким образом, под католитной щелью следует понимать тонкую протяженную полость между катодом и мембраной. При этом мембрана ограничивает католитную щель, например, напротив протонного резервуара или напротив анодного пространства или анода. При ширине щели больше 5 мм описанное падение значений рН в катодном пространстве снова является довольно значительным.

35 Предпочтительно, катодное пространство в электролизной системе выполнено как католитная щель, которая разделяет катод и протонопроницаемую мембрану или катод и первую мембрану, и они расположены на расстоянии не более 5 мм друг от друга.

В следующих вариантах осуществления описываемой электролизной системы катодное пространство может также содержать две католитные щели, которые
40 расположены с обеих сторон катода и ограничены, каждая, мембраной, причем катод и мембраны находятся на расстоянии не более 5 мм друг от друга. В результате продукты электролиза могут образовываться с обеих сторон катода. Преимуществом этих вариантов осуществления является то, что можно применять монолитный катод, т.е. например, катодный лист, то есть катод может быть непористым. Такой монолитный
45 катод предпочтительно имеет наноструктурированную поверхность. В варианте осуществления с монолитным катодом обе мембраны выполнены протонопроницаемыми, чтобы соответственно обеспечить доступ протонов.

Особенно подходящие варианты осуществления изобретения характеризуются малым

расстоянием между протонопроводящей мембраной и катодом или между разделительной мембраной и катодом в случае встроенного протонодонорного катода. Это расстояние типично составляет от 0 до 5 мм, предпочтительно от 0,1 до 2 мм. Расстояние 0 мм соответствует (полу)ячейке с полимерной электролитной мембраной.

5 В альтернативном варианте осуществления изобретения электролизная система содержит протонодонорный катод, который включает протонодонорный блок и встроенный в него протонопроницаемый катод. В этом случае катод является пористым, то есть выполнен, например, как перфорированный металлический, ситовый, решетчатый, сетчатый или тканевый электрод, или как газодиффузионный электрод, из прессованных частиц от нанометрового до микронного размера, при необходимости с дополнительными мембранными слоями. При этом протонопроницаемый катод предпочтительно напрямую соединен с протонопроницаемой мембраной, например, нанесен на нее или окружает ее, и тем самым, образует часть второго входа в катодное пространство для протонов. В этой конфигурации протоны из протонного резервуара 10 попадают в катодное пространство через всю поверхность катода, то есть точно в том месте катодного пространства, на межфазной границе между поверхностью катода и католитом, где диоксид углерода должен выделяться из католита. В соответствии с их функцией и расположением эти варианты были названы протонодонорными катодами.

Таким образом, протонодонорная мембрана протонодонорного блока может, во-первых, располагаться в непосредственной близости к катоду, а во-вторых, катод может быть интегрирован в протонодонорный блок с протонодонорной мембраной.

В предлагаемом изобретении способе восстановления для утилизации диоксида углерода с помощью электролизной системы по одному из описанных вариантов осуществления, смесь католит-диоксид углерода вводится в катодное пространство и 25 приводится в контакт с катодом, и в катодном пространстве происходит локальное снижение рН смеси католит-диоксид углерода, в результате чего становятся доступными дополнительные протоны. Эти дополнительные протоны служат в таком случае для образования способного восстанавливаться физически растворенного или газообразного, но не связанного химически диоксида углерода, причем образование 30 или выделение этого диоксида углерода происходит прямо на граничной поверхности катодной реакции.

В результате этого локального повышения концентрации диоксида углерода степень его превращения значительно повышается.

В одном предпочтительном варианте осуществления изобретения в процессе 35 восстановления осуществляют локальное снижение значения рН смеси католит-диоксид углерода на межфазной границе жидкость-твердое от смеси католит-диоксид углерода к катоду, в результате чего через протонопроницаемую мембрану или через протонопроницаемый катод к межфазной границе жидкость-твердое от смеси католит-диоксид углерода к катоду предоставляются дополнительные протоны. В результате 40 происходит in-situ образование диоксида углерода в области межфазной границы из присутствующих в электролите гидрокарбонатных или карбонатных анионов.

В следующем предпочтительном варианте осуществления изобретения в процессе восстановления протоны отбираются из протонного резервуара, в частности, резервуара кислоты, который содержит, в частности, кислоту Бренстеда, например, серную кислоту, 45 фосфорную кислоту или азотную кислоту, соляную кислоту или органическую кислоту, как уксусная кислота и муравьиная кислота.

В следующем предпочтительном варианте способа восстановления католит содержит карбонатные и/или гидрокарбонатные анионы и/или дигидрокарбонат. Кроме того,

католит предпочтительно содержит ионы щелочного металла и/или аммония. Альтернативно или дополнительно, католит содержит сульфатные и/или гидросульфатные ионы, фосфатные, гидрофосфатные и/или дигидрофосфатные ионы.

Предпочтительно, величина рН католита лежит в интервале от 4 до 14.

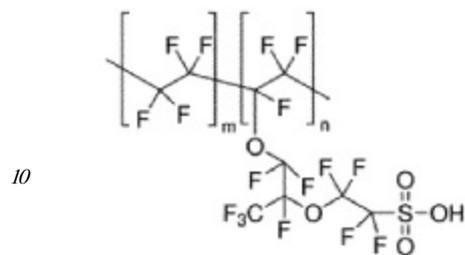
5 В примере осуществления, в котором проводящий пористый каталитический катод интегрирован в протонодонорный блок таким образом, что протоны вводятся в катодное пространство через протонопроводящую мембрану и непосредственно после этого через сам катод, протонопроводящую мембрану можно, например, омывать кислотой. При этом силу кислоты предпочтительно устанавливать так, чтобы из
10 католита вытеснялось ровно столько диоксида углерода, сколько может восстановиться на катоде при заданной плотности тока. Это особенно выгодно тем, что полученный в результате продукт или смесь продуктов может гарантированно содержать очень мало диоксида углерода.

Сам катод предпочтительно имеет большую поверхность. В случае конструкции с
15 полимерной электролитной мембраной (РЕМ) катод является пористым, что одновременно означает увеличение или максимизацию реакционной поверхности. Предпочтительно использовать в качестве катода стеклоуглеродный электрод (RVC-электрод, от Reticulated Vitreous Carbon Electrode). Это выгодно тем, что сам электролит может быть проницаемым и, в отличие от газодиффузионного электрода, не содержит
20 гидрофобных компонентов. Равным образом, это является примером предпочтительного варианта осуществления изобретения с применением электролитной ячейки, какая показана на фигуре 4. В следующем предпочтительном варианте осуществления в качестве катода используется газодиффузионный электрод на основе серебра. При этом важно, что его можно также выполнить без углеродной составляющей.
25 Используемый серебряный газодиффузионный электрод содержит, например, серебро (Ag), оксид серебра (Ag₂O) и политетрафторэтилен (PTFE, например, тефлон).

Итак, описанное изобретение позволяет превратить фракцию диоксида углерода, химически связанную в виде карбонатов и гидрокарбонатов, в физически растворенный
30 диоксид углерода или углекислый газ, являющийся желаемым исходным веществом для электрохимического восстановления диоксида углерода. Таким образом, описаны способ и система, позволяющие высокую степень превращения диоксида углерода при плотностях тока $\gg 100$ мА/см², без необходимости использовать в качестве катода электрод с отдельным насыщением газом. В одном варианте осуществления изобретения
35 газодиффузионный электрод, какой используется традиционно, можно ввести как дополнительный компонент. Межфазная граница раздела между протонопроводящей мембраной протонодонорного блока и католитом или межфазная граница раздела между поверхностью катода и католитом сама служит источником диоксида углерода. На этой поверхности раздела фаз происходит локальное изменение рН, обусловленное мигрирующими протонами. В таком случае равновесная реакция 1 изменяется так, что
40 на поверхности мембраны или поверхности катода образуются мелкодисперсные пузырьки диоксида углерода в результате разложения карбоната в кислой среде. В зависимости от варианта осуществления, локальный кислый рН определяется также кислой (по Бренстоду) поверхностью протонопроводящей мембраны или имеющимися
45 на поверхности катода кислыми сульфогруппами. Источником сульфогрупп является сульфированный политетрафторэтилен мембраны. Мембрана содержит, например, Nafion, представляющий собой тефлон, который дополнительно содержит напрямую соединенную сульфогруппу. В воде этот полимер набухает с образованием чего-то типа "твердой" серной кислоты. Катионная проводимость осуществляется тогда от

сульфогруппы к сульфогруппе по типу прыжкового переноса. Особенно хорошо протоны могут проходить через Nafion в результате туннелирования или перескоков. Двухвалентные катионы остаются обычно прочно удерживаются и больше не переносятся. Поэтому говорят также о полимерном ионообменнике.

5 Пример структурной формулы сульфированного политетрафторэтилена:



Причиной образования газообразного диоксида углерода является нейтрализация проходящих ионов гидроксония присутствующими карбонатными или гидрокарбонатными ионами. Сильно кислый электролит, например, сильно кислый анолит, может дополнительно усилить этот эффект. Например, если анодное пространство служит как протонный резервуар, на мембране создается повышенное давление протонов со стороны анода, которое усиливает падение концентрации в катодном пространстве. В этом примере анолит может, как было описано, содержать кислоту Бренстеда, например, серную кислоту, фосфорную кислоту или азотную кислоту.

20 В католите предпочтительно используются ионы щелочного металла или аммония или гидрокарбонаты или карбонаты. В ходе восстановления диоксида углерода исходный состав католита, в частности, концентрация в нем гидрокарбоната или карбоната может снова восстанавливаться в результате внесения или растворения диоксида углерода. Как было описано, такой процесс можно реализовать, например, с помощью дополнительного использования газодиффузионного электрода.

30 Таким образом, был предложен протонодонорный катод в устройстве для восстановления диоксида углерода, который позволяет превратить находящиеся в электролите гидрокарбонатные и карбонатные ионы в диоксид углерода. Благодаря предложенному способу можно обойти ограничения растворимости газообразного диоксида углерода в непосредственной близости от реакционноспособных центров. Так как восстанавливаться электрохимически способен только нейтральный диоксид углерода, но не его химически равновесные карбонатные и гидрокарбонатные соединения, это является очень выгодным подходом к повышению степени превращения и, тем самым, также к достижению более высоких плотностей тока. Кроме того, благодаря этому можно избежать повышения давления в устройстве, что до сих пор делали, например, для повышения насыщения диоксида углерода, или дополнительно снизить.

40 Представленные способы интенсификации процесса электрохимического восстановления диоксида углерода повышают конверсию на единицу поверхности электрода и единицу плотности тока. Одновременно предотвращаются нежелательно высокие концентрации карбоната и гидрокарбоната в электролите, в частности, в католите, которые отрицательно влияют на физическую растворимость диоксида углерода. Описанный способ может заменить хорошо зарекомендовавший себя в технике подход с использованием газодиффузионного электрода. Тем не менее, газодиффузионный электрод можно использовать как дополнение к этому новому описанному подходу, например, для дополнительной доставки диоксида углерода в контур электролита. Особенно подходящим является этот способ для применения в

электролизной ячейке с внешним насыщением диоксидом углерода.

Особенно подходящим применением описанного способа является обработка раствора гидрокарбоната калия, скапливающегося при удалении диоксида углерода путем промывки гидроксидом калия в рамках электрохимической регенерации *in situ* насыщенного абсорбента. По сравнению с классической термической регенерацией, этот метод имеет огромный потенциал экономии энергии.

Примеры и варианты осуществления настоящего изобретения описываются дополнительно на примерах с обращением к чертежам, представленным на приложенных фигурах 1-9, где

- 10 - фигура 1 показывает диаграмму Хэгга для 0,05-молярного раствора диоксида углерода,
- фигура 2 показывает схему двухкамерной конструкции электролизной ячейки,
- фигура 3 показывает схему трехкамерной конструкции электролизной ячейки,
- фигура 4 показывает схему PEM-конструкции электролизной ячейки,
- 15 - фигура 5 показывает электролизную ячейку в двухкамерной конструкции и характерное повышение pH в направлении к катоду,
- фигура 6 показывает схему конструкции ячейки с дополнительным резервуаром кислоты и пористым катодом,
- фигура 7 показывает конструкцию ячейки с дополнительным резервуаром кислоты
- 20 и двумя католитными щелями,
- фигура 8 схематически показывает следующий пример конструкции ячейки с дополнительным резервуаром кислоты и пористым катодом, и
- фигура 9 схематически показывает следующий вариант конструкции ячейки с дополнительным резервуаром кислоты и католитными щелями.

25 Диаграмма Хэгга, показанная на фигуре 1, приводит значения для 0,05-молярного раствора диоксида углерода в воде. Указана концентрация C в единицах моль/л в зависимости от значения pH. Концентрация протонов (H^+) снижается с 1 при $pH > 0$ до величины 10^{-10} моль/л при pH больше или равном 10, тогда как концентрация ионов

30 OH^- возрастает в соответствии с определением pH. Если в кислой среде, то есть pH до примерно 4, концентрация диоксида углерода (CO_2) почти не зависит от pH и составляет 0,05 моль/л, то начиная с pH 5 она значительно снижается в пользу повышения концентрации гидрокарбонатных ионов (HCO_3^-), максимальная концентрация которых

35 соответствует диапазону pH от 8 до 9. В щелочной среде при очень высоком pH (>12) диоксид углерода находится в растворе преимущественно в виде карбонатных ионов (CO_3^{2-}).

Схематически показанные на фигурах 2-4 традиционные конструкции электролизных ячеек 2, 3, 4 содержат по меньшей мере один анод А в анодном пространстве AR, а также катод К в катодном пространстве KR. Во всех случаях анодное пространство AR и катодное пространство KR отделены друг от друга по меньшей мере одной мембраной M1. Мембрана M1 предпочтительно служит для разделения газообразных

40 продуктов G1 и продуктов P1 или предотвращает их смешение. Определяющим параметром мембраны M1 является при этом так называемая точка пузырька. Она описывает, начиная с какого перепада давлений ΔP между двумя сторонами мембраны M1 начнется течение газа через мембрану M1. Поэтому предпочтительно использовать мембрану M1 с высокой точкой пузырька, 10 мбар или больше. При этом мембрана M1 может быть мембраной с ионной проводимостью, например, анионопроводной

мембраной или катионопроводной мембраной. Под мембраной имеется в виду пористый слой или диафрагма. Наконец, под мембраной M1 может подразумеваться также ионнопроводный объемный сепаратор, который разделяет электролит в анодном и катодном пространствах AR, KR. В зависимости от применяющегося раствора электролита E допустимой может быть также конструкция без мембраны M1. Анод A и катод K соединены по току с источником питания. Анодное пространство AR каждой из показанных электролизных ячеек 2, 3, 4 выполнено с входом для электролита 21, 31, 41. Аналогично, каждое показанное анодное пространство AR имеет выпуск для электролита 23, 33, 43, через который электролит E, а также образованные на аноде A продукты электролиза G1, например, газообразный кислород O₂, могут вытекать из анодного пространства AR. Соответствующие катодные пространства KR содержат по меньшей мере по одному выпуску для электролита и продуктов 24, 34, 44. При этом суммарный продукт электролиза P1 может состоять из множества продуктов электролиза.

Тогда как в двухкамерной конструкции 2 анод A и катод K отделены от мембраны M1 анодным пространством AR и катодным пространством KR, в так называемой конструкции с полимерной электролитной мембраной (PEM) 4 с пористыми электродами электроды напрямую граничат с мембраной M1. Как показано на фигуре 4, в данном случае имеются пористый анод A и пористый катод K. В двухкамерной конструкции 2, как и в PEM-конструкции 4 электролит и диоксид углерода CO₂ предпочтительно вводятся в катодное пространство KR через общий впуск исходных веществ 22, 42.

В отличие от этого, как показано на фигуре 3, в так называемой трехкамерной конструкции 3, в которой катодное пространство KR имеет один вход для электролита 32, диоксид углерода CO₂ втекает в катодное пространство KR отдельно от него через катод, обязательно выполненный в этом случае пористым. Предпочтительно, пористый катод K является газодиффузионным электродом, GDE. Газодиффузионный электрод GDE отличается тем, что жидкий компонент, например, электролит, а также газообразный компонент, например, исходный продукт для электролиза, можно привести в контакт друг с другом в системе пор электрода, например, катода K. При этом система пор электрода выполнена так, чтобы жидкая, а также газообразная фаза могла проникать в поровую систему равномерно и находиться там одновременно. Кроме того, типично катализатор реакции имеет пористую структуру и принимает на себя функцию электрода, или пористый электрод содержит каталитически активные компоненты. Для введения диоксида углерода CO₂ в контур катода газодиффузионный электрод GDE содержит впуск для диоксида углерода 320.

Настоящее изобретение можно было бы применять, например, в известных в настоящее время конструкциях электролизных ячеек, какие показаны, например, на фигурах 2 и 3, если снабдить их соответствующим протонодонорным блоком. Конструкция, представленная на фигуре 4, потребовала бы для внедрения изобретение более конкретных модификаций, таких, например, как каналы для переноса электролита через катод, чтобы достичь контакта электролита с мембраной. Предпочтительно, в этих транспортных каналах будет иметь место образование или выделение диоксида углерода. Аналогичная потребность в каналах имеется на стороне анода для транспортировки анолита к мембране, чтобы предоставить тем самым протоны. Благодаря такой структуре полимерного электролита и пористым электродам с транспортными каналами можно реализовать очень предпочтительный вариант, в котором образуется почти ровно столько диоксида углерода, сколько затем

восстанавливается на катоде. Таким образом, в отличие от газодиффузионного электрода, описанного ранее в уровне техники, можно получить особенно высокообогащенные продукты. Известные из уровня техники электролизные ячейки можно модифицировать для применения в соответствии с настоящим изобретением

5 таким образом, чтобы их можно было комбинировать с получением смешанных вариантов. Например, можно выполнить анодное пространство как полуячейку с полимерной электролитной мембраной, а катодное пространство будет состоять из полуячейки с катодным пространством между мембраной и катодом, как показано на фигурах 2 и 3.

10 Фигура 5 схематически показывает конструкцию электролизной ячейки 5 с анодным пространством AR между анодом А и мембраной М1, а также с катодным пространством KR между мембраной М1 и катодом К. Анод А и катод К соединены друг с другом через источник питания. Стрелкой, идущей от анодного пространства AR в катодное пространство KR через мембрану М1, показано, что мембрана является ионным

15 проводником по меньшей мере для одного типа носителей заряда, предпочтительно по меньшей мере для катионов X^+ , причем они, в зависимости от используемого анолита, могут представлять собой различные катионы металлов X^+ , а также протоны H^+ . Катодное пространство KR имеет ширину d_{MK} , т.е. расстояние между мембраной М1

20 и катодом К. При этом мембрана М1 и катод К в электролизной ячейке 5 расположены таким образом, чтобы их поверхности, обращенные в катодное пространство KR, были плоскопараллельны друг другу. Посредством треугольника с поднимающимся углом показано изменение рН в катодном пространстве KR: значение рН повышается от локально кислого окружения вблизи мембраны М1 к локально щелочному окружению

25 вблизи поверхности катода К. Локально кислая область обозначена символом I и показана пунктирной линией параллельной М1, соответственно символом II и пунктиром показана локально щелочная область перед катодом К в катодном пространстве KR. Пространство AR является однородно кислым, как и катодное пространство KR щелочным.

30 Если вернуться опять к равновесной реакции 1, ясно, что падение рН можно объяснить следующим: находящиеся и образующиеся на разных сторонах мембраны М1 анионы и катионы могут мигрировать в электролите Е, а также через мембрану М1. Посредством электронов, доступных на аноде А, происходит, например, превращение воды в водном электролите Е в ионы H^+ и газообразный кислород O_2 . Если, например, диоксид углерода

35 CO_2 находится в виде гидрокарбоната HCO_3^- , химически связанного в анолите и/или в католите, он может дальше реагировать с протонами H^+ с образованием углекислого газа CO_2 и воды H_2O . Католит предпочтительно содержит ионы щелочного металла и/или аммония или их гидрокарбонаты или карбонаты. При реакции гидрокарбоната HCO_3^- в диоксид углерода CO_2 говорят о кислом разложении гидрокарбоната HCO_3^- .

40 В щелочной среде, т.е. при рН от 6 до 9, образуется гидрокарбонат HCO_3^- , т.е. в этом случае равновесная реакция (1.1) протекает в другую сторону. Таким образом, если теперь в электролизной ячейке 5 использовать в качестве анолита, а также католита, например, раствор гидрокарбоната калия, то возникает показанное на фигуре 5 падение рН от локально кислой области I в пограничном слое между М1 и католиком, где предпочтительно происходит выделение диоксида углерода. Однако на поверхности катода или в пограничном слое II между поверхностью катода и католиком величина

pH из-за миграции ионов уже опять настолько высока, например, лежит в интервале 6-9, что преобладает реакция образования гидрокарбоната калия и, тем самым, в растворе электролита E доступно мало физически связанного диоксида углерода CO_2 для восстановления на катоде K.

5 Соответственно, расстояние d_{MK} необходимо выбирать минимальным, чтобы действующий как источник диоксида углерода пограничный слой I между мембраной M1 и катодом примыкал, или перекрывался, или совпадал с пограничным слоем II между поверхностью катода K и катодом, чтобы катод K на граничной реакционной поверхности предоставлял или дополнительно поставлял достаточное количество выделяющегося диоксида углерода CO_2 .

10 На фигурах 6-9 показаны предпочтительные варианты осуществления электролизных ячеек согласно изобретению. Они разработаны в основном на конструкции с полимерной электролитной мембраной (PEM) или полужайки с полимерной электролитной мембраной. Во-первых, протонодонорная мембрана протонодонорного блока может быть расположена в непосредственной близости к катоду, как можно видеть из фигур 7 и 9, а во-вторых, катод в протонодонорном блоке может быть объединен с протонодонорной мембраной, как для примера показано на фигурах 6 и 8.

15 Полимерную электролитную мембрану (PEM) часто называют также протонообменной мембраной (Proton Exchange Membrane), она является полупроницаемой мембраной.

20 Эти мембраны предпочтительно проницаемы для катионов, таких как протоны H^+ , катионы лития Li^+ , натрия Na^+ или калия K^+ , но препятствуют прохождению газов, как, например, кислород O_2 или водород H_2 . Эту задачу осуществляет мембрана M1 например, при разделении продуктов P1, G1 анодной и катодной реакции. В большинстве случаев водные растворы могут проходить сквозь PEM, хотя капиллярные силы тормозят этот перенос. Например, полимерная электролитная мембрана может быть выполнена из иономера, быть чисто полимерной или композитной мембраной, у которой другие материалы введены в полимерную матрицу. Примером имеющейся в продаже полимерной электролитной мембраны является Nafion от фирмы DuPont.

30 Общим для всех конструкций является последовательность, начинающаяся, слева направо, анодным пространством AR, которое отделено от катодного пространства KR анодом A и мембраной M1, прилегающей к противоположной от анодного пространства AR стороне анода A. К катодному пространству KR примыкает катод K, а к нему протонодонорный блок в различном исполнении. Стрелками показаны входы для исходных веществ и электролита E в анодное пространство AR и катодное пространство KR, а также выходы для электролита E и продуктовой смеси P1, G1. Мембрана M1 служит преимущественно как разделительная мембрана, но может быть также протонопроницаемой, как это требуется, например, для варианта осуществления с дополнительным резервуаром кислоты PR1 со стороны анода. Резервуар кислоты или протонов PR со стороны катода во всех случаях отделен протонопроводящей мембраной M2 от катода K. Катод K на фигурах 7 и 9 находится между двумя катодными щелями KS или встроен как протонодонорный катод PSK в протонодонорный блок. В случаях конфигурации ячейки, показанной на фигурах 6 и 8, пористый катод K выполнен не только протонопроницаемым, но предпочтительно также проницаемым для электролита, так что выделение диоксида углерода может происходить на очень большой поверхности катода, например, внутри каналов электролита в катоде K. В примерах с монолитным катодом K и очень узким катодным пространством, которое скорее можно назвать катодной щелью KS, из-за малого

размера между реакционной поверхностью и поверхностью мембраны M2, через которую предпочтительно поступают протоны H^+ , катод К можно выполнить из сплошного металлического листа, но предпочтительно он может также иметь наноструктурирование для увеличения площади поверхности. В случае разделения катодного пространства KR на две катодитные щели KS, как показано на фигурах 7 и 9, протекающая мимо катода К кислота может образовывать анолит, так как в этом случае на анодной стороне могут образовываться протоны H^+ , например, в результате окисления воды. На фигурах 8 и 9 анодное пространство AR явно показано выполненным как дополнительный протонный резервуар PR1, а в качестве анолита используется кислота. В этих случаях оба резервуара протонов или кислоты PR, PR1 могут соединяться друг с другом через систему рециркуляции. Катодитные щели KS, показанные на фигурах 7 и 9, имеют ширину, например, от 0 до 5 мм, предпочтительно от 0,1 до 1 мм, более предпочтительно от 0,1 до 0,5 мм. Для случаев, показанных на фигурах 8 и 9, разделительная мембрана M1 может быть выполнена протонопроводящей, по меньшей мере используется мембрана M1, которая обеспечивает компенсацию зарядов.

Однако для показанных на фигурах 6 и 9 случаев с протонодонорным катодом PSK и катодным пространством KR важно, чтобы катодное пространство KR сужалось не произвольно, но было уменьшено до катодной щели KS. В этом случае необходимо даже иметь некоторое минимальное расстояние b_{KR} между разделительной мембраной M1 и протонодонорным катодом PSK, так как иначе протекающие ионы гидроксония при слишком малом объеме электролита между разделительной мембраной M1 и катодом К превращались бы на поверхности катализатора преимущественно в водород H_2 , и в результате не могло происходить восстановления диоксида углерода.

Поступающие в катодное пространство KR протоны H^+ должны сначала использоваться для образования диоксида углерода и не должны напрямую превращаться в водород H_2 . Минимальное расстояние b_{KR} для катодного пространства KR в конструкции ячейки 6, 8 с протонодонорным катодом PSK составляет 1 мм. Предпочтительно, расстояние b_{KR} между поверхностью разделительной мембраны M1 и поверхностью катализатора К составляет от 1 до 10 мм, предпочтительно не превышает 5 мм, более предпочтительно не превышает 2 мм.

Таким образом, благодаря настоящему изобретению можно регулировать абсолютную концентрацию диоксида углерода в жидкой фазе, но прежде всего локальную доступность физически растворенного диоксида углерода в непосредственной близости к поверхности электрода. Макрокинетические процессы массопереноса в конструкции согласно изобретению играют лишь второстепенную роль, так как диоксид углерода, необходимый для электрохимического восстановления, фактически полностью обеспечивается из анионов электролита путем протонирования in-situ на реакционной поверхности.

(57) Формула изобретения

1. Электролизная система для утилизации диоксида углерода, содержащая электролизную ячейку (6, 7, 8, 9) с анодом (А) в анодном пространстве (AR), катодом (К) в катодном пространстве (KR) и первой и второй мембранами (M1, M2), причем катодное пространство (KR) имеет первый вход для диоксида углерода (CO_2) и выполнено так, чтобы приводить поступающий диоксид углерода (CO_2) в контакт с

катодом (K), причем электролизная система содержит протонодонорный блок, и катодное пространство (KR) соединено с протонодонорным блоком через второй вход для протонов (H^+), который выполнен так, чтобы приводить поступающие в катодное пространство (KR) протоны (H^+) в контакт с катодом (K), причем протонодонорный блок содержит протонный резервуар (PR) и протонопроницаемую мембрану (M2), которая действует как второй вход для протонов (H^+) в катодное пространство (KR), причем первая мембрана (M1) расположена между анодом (A) и катодом (K), а вторая мембрана (M2) расположена между катодом (K) и протонным резервуаром (PR), и по меньшей мере вторая мембрана (M2) является протонопроницаемой.

2. Электролизная система по п. 1, причем протонный резервуар (PR) является резервуаром кислоты, который содержит, в частности, кислоту Бренстеда (HX).

3. Электролизная система по п. 1 или 2, причем протонопроницаемая мембрана (M2) содержит сульфированный политетрафторэтилен.

4. Электролизная система по любому из предыдущих пунктов, причем катодное пространство (KR) содержит смесь католит-диоксид углерода, причем католит содержит карбонатные (CO_3^{2-}) и/или гидрокарбонатные (HCO_3^-) анионы и/или дигидрокарбонат (H_2CO_3).

5. Электролизная система по любому из предыдущих пунктов, причем анодное пространство (AR) действует как дополнительный протонный резервуар (PR1).

6. Электролизная система по любому из предыдущих пунктов, причем катодное пространство (KR) выполнено как католитная щель (KS), которая простирается вдоль катода (K) и размер которой в направлении перпендикулярно поверхности катода составляет не более 5 мм.

7. Электролизная система по п. 6, причем катодное пространство (KR) выполнено как католитная щель (KS), которая разделяет катод (K) и мембрану (M1, M2), причем катод (K) и мембрана (M1) находятся на расстоянии не более 5 мм друг от друга.

8. Электролизная система по п. 7, причем катодное пространство (KR) имеет две католитные щели (KS), которые расположены с обеих сторон катода (K) и каждая из которых ограничена мембраной (M1, M2), причем катод (K) и каждая мембрана (M1, M2) независимо друг от друга находятся на расстоянии не более 5 мм.

9. Электролизная система по любому из пп. 1-6 с протонодонорным катодом (PSK), содержащим протонодонорный блок и встроенный в него протонопроницаемый пористый катод (KP).

10. Способ восстановления для утилизации диоксида углерода с помощью электролизной системы по любому из предыдущих пунктов,

в котором смесь католит-диоксид углерода вводят в катодное пространство (KR) электролизной системы по любому из предыдущих пунктов и приводят в контакт с катодом (K)

и в котором в катодном пространстве (KR) осуществляют локальное снижение pH смеси католит-диоксид углерода за счет того, что предоставляют дополнительные протоны (H^+).

11. Способ восстановления по п. 10, в котором локальное снижение pH смеси католит-диоксид углерода на межфазной границе жидкость - твердое от смеси католит-диоксид углерода к катоду (K) осуществляют тем, что предоставляют дополнительные протоны (H^+) через протонопроницаемую мембрану (M2) или через протонопроницаемый катод (KP) на межфазной границе жидкость - твердое из смеси католит-диоксид углерода к

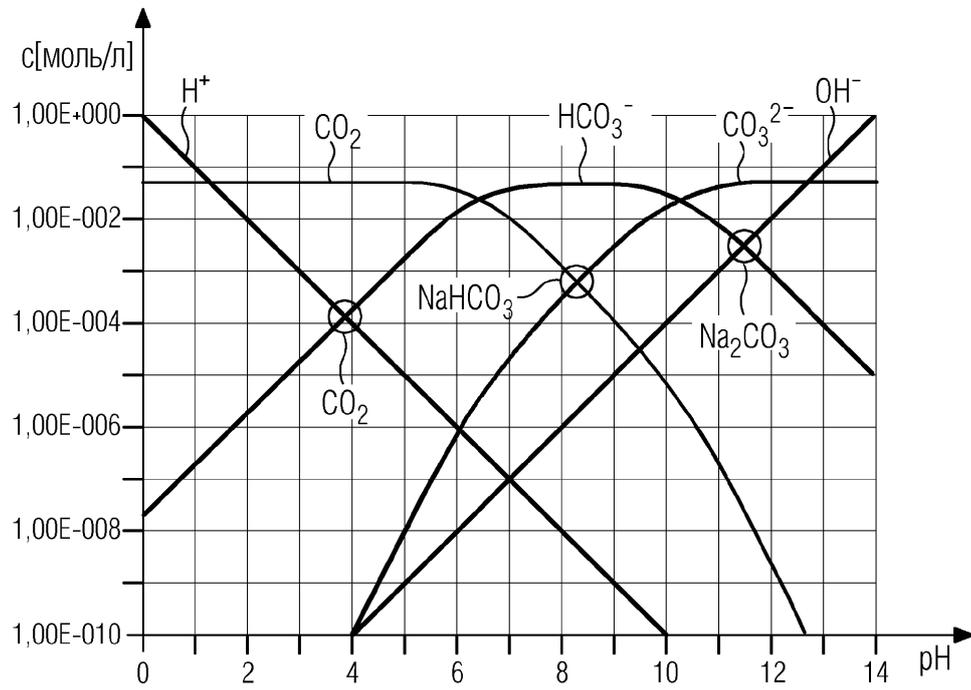
катоду (К).

12. Способ восстановления по п. 10 или 11, в котором протоны (H^+) отбирают из протонного резервуара (PR), в частности резервуара кислоты, который содержит, в частности, кислоту Бренстеда (HX), например, серную кислоту (H_2SO_4), фосфорную кислоту (H_3PO_4) или азотную кислоту (HNO_3), соляную кислоту (HCl) или органические кислоты, такие как уксусная кислота и муравьиная кислота.

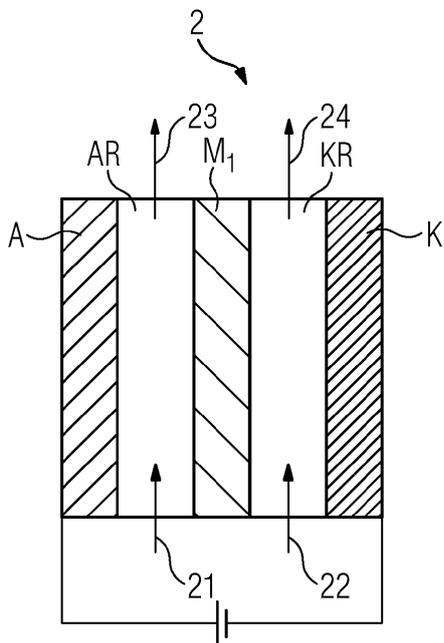
13. Способ восстановления по любому из пп. 10-12, в котором католит содержит карбонатные (CO_3^{2-}) и/или гидрокарбонатные (HCO_3^-) анионы.

ФИГ. 1

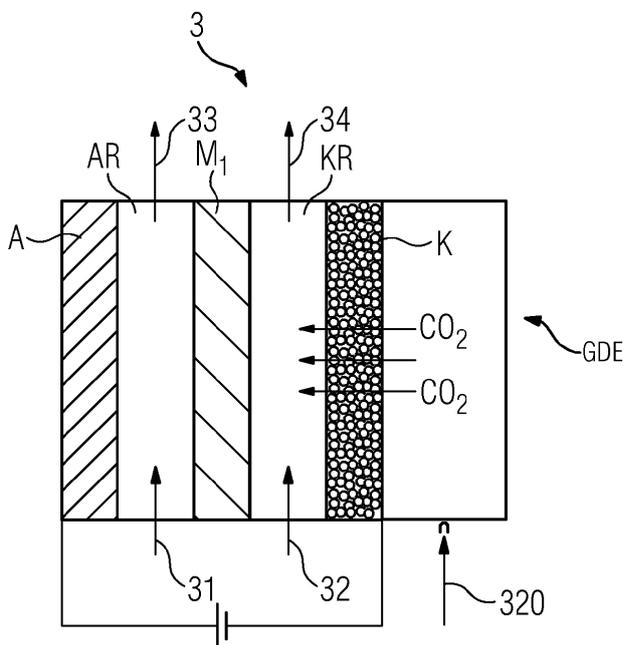
Уровень техники



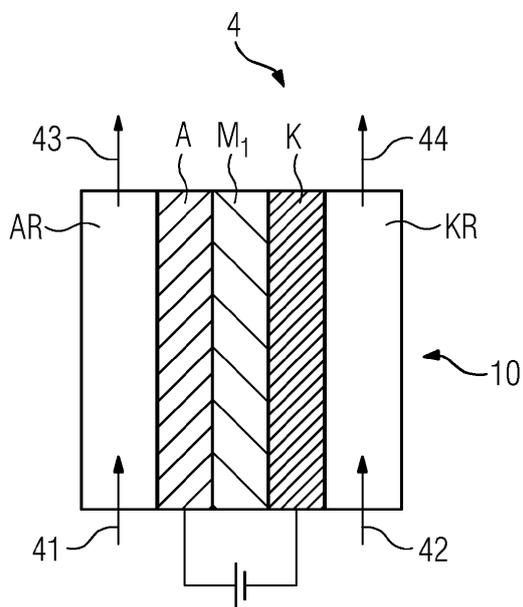
ФИГ. 2



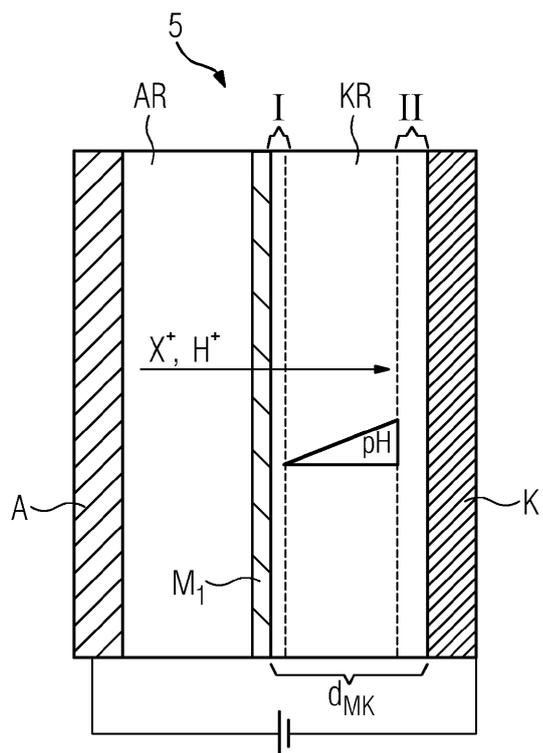
ФИГ. 3



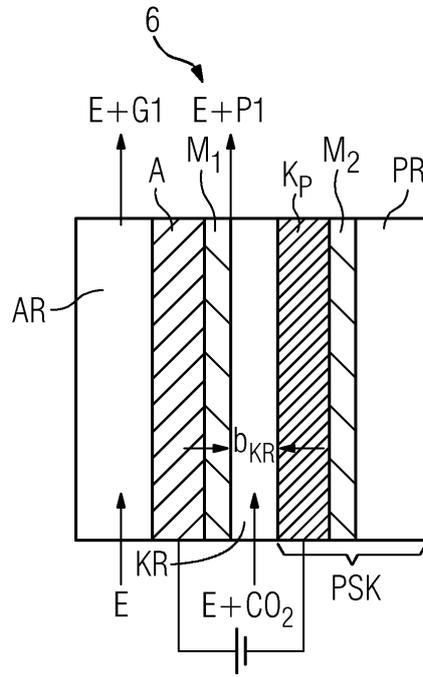
ФИГ. 4



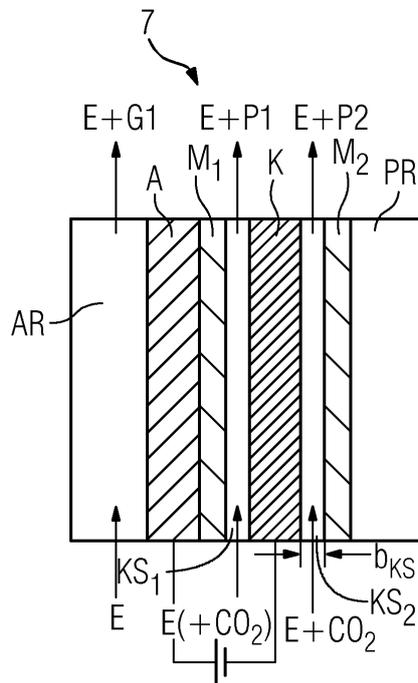
ФИГ. 5



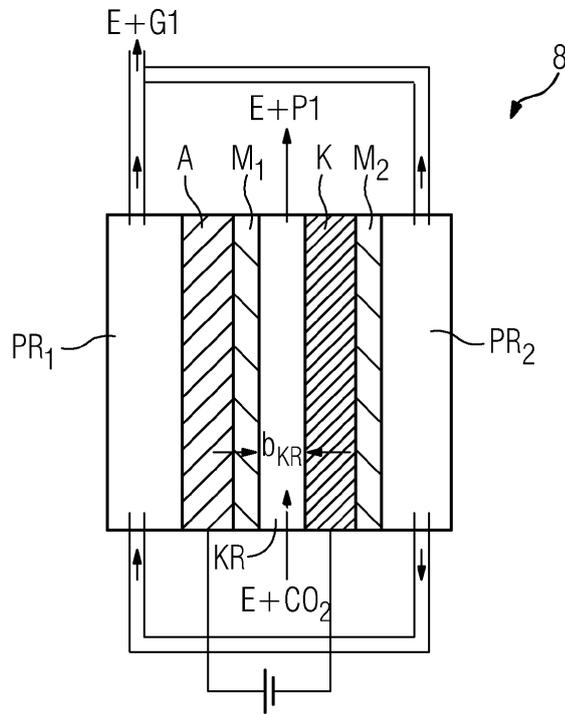
ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9

