



(10) **DE 10 2016 217 989 A1** 2018.03.22

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2016 217 989.6**

(22) Anmeldetag: **20.09.2016**

(43) Offenlegungstag: **22.03.2018**

(51) Int Cl.: **C25B 15/08 (2006.01)**
C25B 9/00 (2006.01)

(71) Anmelder:
Siemens Aktiengesellschaft, 80333 München, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:
US 2015 / 0 211 133 A1

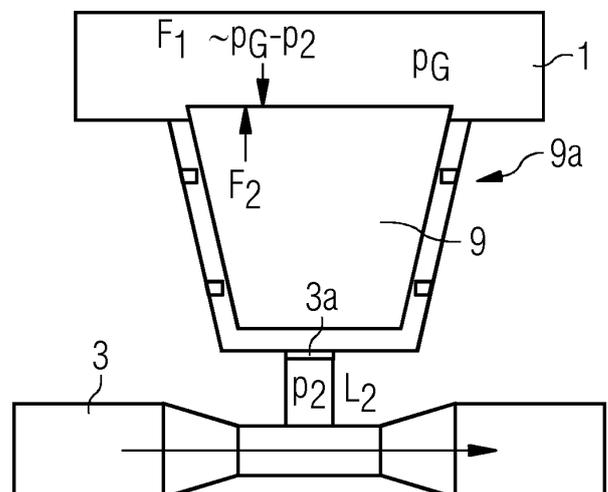
(72) Erfinder:
**Schmid, Günter, 91334 Hemhofen, DE; Eckert,
Helmut, 91341 Röttenbach, DE; Krause, Ralf,
91074 Herzogenaurach, DE; Reller, Christian,
32425 Minden, DE; Schmid, Bernhard, 91052
Erlangen, DE; Taroata, Dan, 91054 Erlangen, DE**

Rechercheantrag gemäß § 43 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen.

(54) Bezeichnung: **Vorrichtung zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat und Gasdiffusionselektrode**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, wobei ein Elektrolyt der Elektrolysezelle durch einen Elektrolytzufluss zugeführt wird, und ein Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle in den Gasraum durch eine Gasdiffusionselektrode stattfindet, wobei Elektrolyt aus dem Gasraum durch eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufluss abgesaugt wird, sowie eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.



Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, wobei ein Elektrolyt der Elektrolysezelle durch einen Elektrolytzufuss zugeführt wird, und ein Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle in den Gasraum durch eine Gasdiffusionselektrode stattfindet, wobei Elektrolyt aus dem Gasraum durch eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuss abgesaugt wird, sowie eine Vorrichtung zum Durchführen des Verfahrens.

[0002] Durch die Verbrennung von fossilen Brennstoffen wird momentan etwa 80% des weltweiten Energiebedarfs gedeckt. Durch diese Verbrennungsprozesse wurden im Jahr 2011 weltweit circa 34.032,7 Millionen Tonnen Kohlenstoffdioxid (CO₂) in die Atmosphäre emittiert. Diese Freisetzung ist der einfachste Weg, auch große Mengen an CO₂ (Braunkohlekraftwerke über 50000t pro Tag) zu entsorgen.

[0003] Die Diskussion über die negativen Auswirkungen des Treibhausgases CO₂ auf das Klima hat dazu geführt, dass über eine Wiederverwertung von CO₂ nachgedacht wird. Thermodynamisch gesehen liegt CO₂ sehr niedrig und kann daher nur schwer wieder zu brauchbaren Produkten reduziert werden.

[0004] In der Natur wird das CO₂ durch Photosynthese zu Kohlenhydraten umgesetzt. Dieser zeitlich und auf molekularer Ebene räumlich in viele Teilschritte aufgegliederte Prozess ist nur sehr schwer großtechnisch kopierbar. Den im Vergleich zur reinen Photokatalyse momentan effizienteren Weg stellt die elektrochemische Reduktion des CO₂s dar. Eine Mischform ist die lichtunterstützte Elektrolyse bzw. die elektrisch unterstützte Photokatalyse. Beide Begriffe sind synonym zu verwenden, je nach Blickwinkel des Betrachters.

[0005] Wie bei der Photosynthese wird bei diesem Prozess unter Zufuhr von elektrischer Energie (ggf. photo-unterstützt), welche aus regenerativen Energiequellen wie Wind oder Sonne gewonnen wird, CO₂ in ein energetisch höherwertiges Produkt (wie CO, CH₄, C₂H₄, etc.) umgewandelt. Die bei dieser Reduktion erforderliche Energiemenge entspricht im Idealfall der Verbrennungsenergie des Brennstoffes und sollte nur aus regenerativen Quellen stammen. Eine Überproduktion von erneuerbaren Energien steht jedoch nicht kontinuierlich zur Verfügung, sondern momentan nur zu Zeiten mit starker Sonneneinstrahlung und kräftigem Wind. Dies wird sich mit dem weiteren Ausbau von Quellen von erneuerbaren Energie jedoch in naher Zukunft weiter verstärken.

[0006] Die elektrochemische Reduktion von CO₂ an Festkörperelektroden bietet in wässrigen Elektrolytlösungen eine Vielzahl an Produktmöglichkeiten welche in der folgenden Tabelle 1, entnommen aus Y. Hori, Electrochemical CO₂ reduction on metal electrodes, in: C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89–189, dargestellt sind.

Tabelle 1: Faradaysche Effizienzen für Kohlenstoffdioxid an verschiedenen Metallelektroden

Elektrode	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₅ O _H	C ₃ H ₇ OH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Cu	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Au	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Pb	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
In	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Tl	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
Ni	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4

Fe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.7	99.7

[0007] Bei Betrieb solcher Elektrolysezellen zur CO₂-Reduktion hat sich gezeigt, dass durch eine Gasdiffusionselektroden (GDE) Elektrolyt hindurchtritt und zu einer Elektrolytansammlung im Gasraum führt. Sowohl bei Durchström-(Flow Through) als auch Hinterströmbetrieb (Flow-By) verliert der Elektrolyt durch den Gasfluss das Lösungsmittel, insbesondere Wasser, wodurch im Gasraum und besonders nachteilig in der GDE selbst Salzabscheidungen auftreten. Diese führen zum Verlust von Selektivität und schlussendlich zum Ausfall der Elektrode bzw. des Elektrolyseurs.

[0008] In der DE 10 2012 204 041 A1, z.B. Abschnitte [0007], [0008], [0041], und [0059], oder der DE 10 2013 011 298 A1 wird die Betriebsweise einer "Sauerstoffverzehrkatode" beschrieben. Dort wird auch beschrieben, dass Elektrolyt durch die GDE hindurchtritt.

[0009] In der DE 10 2012 204 041 A1 wird zudem beschrieben, dass es zur Verstopfung der Poren der GDE kommen kann.

[0010] Das Phänomen der Salzablagerungen ist hierbei besonders dominant bei Elektrolyseuren, die ein gasförmiges Substrat an einer Gasdiffusionselektrode zu wieder gasförmigen Substraten umsetzen.

[0011] Es besteht somit ein Bedarf an einem Verfahren sowie einer Vorrichtung, mit der diese durch Elektrolyt-Durchtritt bedingten Probleme vermindert bzw. behoben werden können.

[0012] Die vorliegenden Erfinder haben einen Betriebsmodus gefunden, bei dem eine Salzmigration so stattfindet, dass eine Elektrolysezelle trotzdem stabil läuft. Insbesondere kann ein Aussalzen von Elektrolyt trotz Durchtritt durch die Elektrode vermieden werden und eine gute Elektrolyseleistung über eine lange Zeit erhalten werden.

[0013] Gemäß einem ersten Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, wobei ein Elektrolyt der Elektrolysezelle durch einen Elektrolytzufluss zugeführt wird, und ein Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle in den Gasraum durch eine Gasdiffusionselektrode stattfindet, der Elektrolyt aus dem Elektrolytfluss in den Gasraum in einem Sammelbereich im Gasraum gesammelt wird, und der gesammelte Elektrolyt aus diesem abgesaugt wird, wobei das Absaugen durch eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzuffluss erfolgt.

[0014] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung in einem weiteren Aspekt eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, umfassend eine Elektrolysezelle umfassend eine Anode, eine Kathode, wobei mindestens eine der Anode und der Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, und einen Zellraum, der dazu ausgebildet ist, mit einem Elektrolyten befüllt zu werden und in den die Anode und die Kathode zumindest teilweise eingebracht sind; eine Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, dem Zellraum Elektrolyt zuzuführen; einen Gasraum, der dazu ausgebildet ist, der Gasdiffusionselektrode ein gasförmiges Substrat zuzuführen, wobei der Gasraum auf einer dem Zellraum abgewandten Seite der Gasdiffusionselektrode vorgesehen ist; eine Zufuhr für ein gasförmiges Substrat, welche dazu ausgebildet ist, dem Gasraum das gasförmige Substrat zuzuführen; einen Sammelbereich im Gasraum, der dazu ausgebildet ist, Elektrolyt im Gasraum zu sammeln; und eine Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, Elektrolyt, welcher im Sammelbereich im Gasraum gesammelt wurde, aus diesem abzuführen.

[0015] Weitere Aspekte der vorliegenden Erfindung sind den abhängigen Ansprüchen und der detaillierten Beschreibung zu entnehmen.

[0016] Die beiliegenden Zeichnungen sollen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung veranschaulichen und ein weiteres Verständnis dieser vermitteln. Im Zusammenhang mit der Beschreibung dienen sie der

Erklärung von Konzepten und Prinzipien der Erfindung. Andere Ausführungsformen und viele der genannten Vorteile ergeben sich im Hinblick auf die Zeichnungen.

[0017] Die Elemente der Zeichnungen sind nicht notwendigerweise maßstabsgetreu zueinander dargestellt. Gleiche, funktionsgleiche und gleich wirkende Elemente, Merkmale und Komponenten sind in den Figuren der Zeichnungen, sofern nichts anderes ausgeführt ist, jeweils mit denselben Bezugszeichen versehen.

[0018] Fig. 1 bis Fig. 5 zeigen schematisch exemplarische Darstellungen eines möglichen Aufbaus einer Elektrolysezelle gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0019] Fig. 6 zeigt schematisch eine Ausgestaltung einer Elektrolyseanlage zur CO₂-Reduktion ohne die erfindungsgemäße Ausgestaltung der Verbindung zwischen Elektrolytzufuhr und Gasdiffusionselektrode.

[0020] Fig. 7 zeigt schematisch eine Ausgestaltung einer Elektrolyseanlage zur CO₂-Reduktion mit Gasdiffusionselektrode.

[0021] Fig. 8 zeigt schematisch den Aufbau einer Venturi-Düse.

[0022] In Fig. 9 bis Fig. 13 sind schematisch verschiedene Ausführungsformen zur Regelung des Absaugens von Elektrolyt aus einem Sammelbereich im Gasraum einer Vorrichtung mit Gasdiffusionselektrode und Elektrolytdurchtritt gezeigt.

[0023] Die vorliegende Erfindung betrifft in einem ersten Aspekt ein Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, wobei ein Elektrolyt der Elektrolysezelle durch einen Elektrolytzufluss zugeführt wird, und ein Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle in den Gasraum durch eine Gasdiffusionselektrode stattfindet, der Elektrolyt aus dem, insbesondere unerwünschten, Elektrolytfluss in den Gasraum in einem Sammelbereich im Gasraum gesammelt wird, und der gesammelte Elektrolyt aus diesem abgesaugt wird, wobei das Absaugen durch eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufluss erfolgt. Der Elektrolytfluss ist insbesondere gemäßen bestimmten Ausführungsformen unvermeidbar.

[0024] Das beschriebene Verfahren ist für alle Elektrolysezellen mit gasförmigem Substrat und insbesondere Gasdiffusionselektrode geeignet, wird bevorzugt aber für eine Elektrolyse von CO₂ oder CO, beispielsweise zu CO oder Kohlenwasserstoffen, verwendet. Es wird daher im Speziellen in Zusammenhang mit der CO₂-Elektrolyse zu CO oder Kohlenwasserstoffen beschrieben, ist wie gesagt aber nicht darauf beschränkt. Zur Kohlendioxidelektrolyse können hierbei gemäß bestimmten Ausführungsformen Gasdiffusionselektroden als Kathoden zum Einsatz kommen, welche Edelmetalle wie Silber oder Gold, z.B. Silber, und/oder Kupfer (beispielsweise zur Kohlenwasserstoffbildung bei der CO₂-Reduktion) umfassen oder aus diesen bestehen. Falls als Gasdiffusionselektrode eine Sauerstoffverzehrelektrode vorgesehen ist, kann diese beispielsweise aus Silber bestehen oder dieses zumindest umfassen.

[0025] Als gasförmige Substrate kommen generell alle gasförmigen Substrate in Betracht, welche in einer Elektrolyse Anwendung finden können, wie Kohlendioxid, Kohlenmonoxid, Sauerstoff, etc., z.B. Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid. Ebenfalls ist der Elektrolyt im Verfahren nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise solche umfassen, welche gewöhnlich in Elektrolysen verwendet werden. Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst der Elektrolyt Wasser, ist also ein wässriger Elektrolyt, in dem Leitsalze gelöst sein können. Als Salze kommen beispielsweise solche mit Alkalimetallkationen wie Na⁺, K⁺, etc. und mit geeigneten Anionen, beispielsweise Halogenanionen wie Cl⁻, Br⁻, etc., Sulfat- und/oder Sulfonationen, Carbonat- und/oder Hydrogencarbonationen, etc., und/oder Gemische davon in Betracht, wobei auch ionische Flüssigkeiten zusätzlich oder alternativ, ggf. auch in Lösung, verwendet werden können.

[0026] Als Gasdiffusionselektrode ist eine Elektrode zu verstehen, durch die das gasförmige Substrat in die Elektrolysezelle eingebracht wird. Diese ist hinsichtlich ihres Aufbaus nicht besonders beschränkt und ist insbesondere porös ausgestaltet. Durch eine geeignete Einstellung von Hydrophilie und/oder Hydrophobie in der Gasdiffusionselektrode (GDE) kann hierbei auch gemäß bestimmten Ausführungsformen der Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle, in der der Elektrolyt eingebracht wird und die Elektrolyse stattfindet, in den Gasraum, durch den das gasförmige Substrat zugeführt wird, eingestellt werden. Die Gasdiffusionselektrode kann also beispielsweise im erfindungsgemäßen Verfahren wie auch in der erfindungsgemäßen Vorrichtung durch

Einstellung ihrer Hydrophobizität / Hydrophilie so hergestellt werden, dass ein gewisser Elektrolytfluss durch sie ermöglicht wird. Die Einstellung kann hierbei geeignet vorgenommen werden und ist nicht besonders beschränkt.

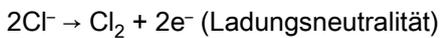
[0027] Durch den Durchtritt bzw. Durchfluss des Elektrolyten durch die Gasdiffusionselektrode konnte es bei bisher bekannten Verfahren zum Auftritt einer Salzbildung bzw. Salzausscheidung an der Gasdiffusionselektrode kommen. Zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung wird dieses Phänomen im Anschluss beispielhaft anhand verschiedener Verfahren dargelegt, in welcher das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Anwendung kommen kann.

[0028] Zu beachten ist, dass der Rückfluss des Elektrolyten gleichzeitig der Beseitigung bzw. der Vermeidung von Salzablagerungen in der GDE dienen kann.

[0029] Das Phänomen der Salzausscheidung kann hierbei in unterschiedlichsten Betriebsweisen auftreten.

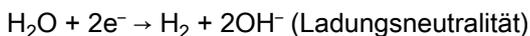
[0030] Beispielsweise kann es bei einer Chloralkalielektrolyse mit Sauerstoffverzehrelektrode wie folgt dargestellt werden:

Gemäß dem Stand der Technik wird bei der Chloralkalielektrolyse dem Anolytraum kontinuierlich Natriumchlorid als wässrige Lösung zugeführt. An der Anode wird Chlorid (Cl^-) zu Chlor (Cl_2) oxidiert, das die Elektrolysezelle verlässt.



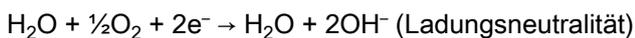
[0031] Die freigesetzten Elektroden werden durch die angelegte Spannungsquelle zur Kathode transportiert. Um Elektroneutralität des Gesamtsystems zu erhalten, resultiert durch eine Membran ein entsprechender gleichzähliger Kationenstrom.

[0032] An der Kathode wird im klassischen Membranverfahren, Wasser reduziert.



[0033] Die negativen Ladungen können durch Kationen, hier z.B. Na^+ , kompensiert werden, d.h. die an der Kathode entstehenden OH^- -Ionen können beispielsweise als Natronlauge kontinuierlich den Kathodenraum verlassen.

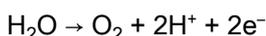
[0034] Im Falle des Einsatzes einer Sauerstoffverzehrkathode als Gasdiffusionselektrode wird kein Wasserstoff gebildet, sondern Wasser. Die Wasserbildungsenthalpie kann hierbei die notwendige Systemspannung senken, so dass weniger Energie verbraucht wird.



[0035] Die Sauerstoffverzehrkathode der Chloralkalielektrolyse besteht beispielsweise aus Silber, welches auch zur CO_2 -Reduktion zu CO eingesetzt werden kann.

[0036] Zum Ladungsausgleich bewegen sich Kationen, z.B. Na^+ -Ionen, in Richtung Kathodenraum, die kontinuierlich in Form von Natriumhydrogencarbonat aus dem Elektrolyten entfernt werden müssen.

[0037] Eine mögliche Anodenreaktion ist hier z.B. mit Sauerstoff wie folgt:



[0038] Ein kontinuierlicher Betrieb ist bei einer Elektrolyse beispielsweise möglich, wenn zum pH-Ausgleich Katholyt und Anolyt auch außerhalb der Elektrolysezelle kontinuierlich gemischt werden. Dies ist jedoch aufwändig. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann jedoch auch eine kontinuierliche Mischung von Anolyt und Katholyt außerhalb der Elektrolysezelle erfolgen. Natürlich können auch Anolyt und Katholyt als Elektrolyten identisch sein, können aber auch verschieden sein.

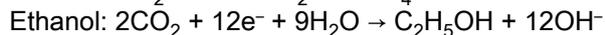
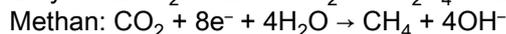
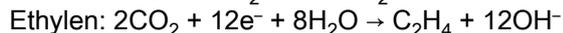
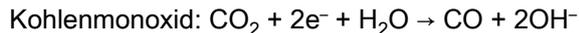
[0039] Eine andere Möglichkeit besteht z.B. darin, den Anolyten sauer zu gestalten, so dass nur Protonen eine Membran in Richtung Kathode passieren. Evtl. muss hierbei ein Konzentrationsausgleich eingefügt werden,

damit Protonen wie auch bei anderen Kationen Wassermoleküle aktiv durch die Membran geschleust werden. Auch diese Maßnahme kann natürlich auch zusätzlich im erfindungsgemäßen Verfahren getroffen werden.

[0040] Eine Salzabscheidung im Gasraum bzw. Gaszuführungsraum kann dann durch folgenden Prozess entstehen. An die Rückseite der porösen Kathode können Hydroxidionen, die in oben genannten Beispielen entstehen zusammen mit den entsprechenden Kationen (Na^+ , K^+ , etc.) dringen, welche Salze bilden können und sich an der Rückseite der Elektrode oder auch in den Poren abscheiden können.

[0041] Als weiteres Beispiel ist die elektrolytische Reduktion von Kohlendioxid zu nennen. An der Kathode können in allen Betriebsmodi je nach Elektrodenmaterial unterschiedliche Produkte entstehen.

Beispiele:



[0042] Eine Salzabscheidung im Gasraum kann dann durch folgenden Prozess erfolgen. An die Rückseite der porösen Kathode können Hydroxidionen dringen, die in oben genannten Beispielen entstehen, zusammen mit den entsprechenden Kationen (Na^+ , K^+ , etc.). In Verbindung mit CO_2 kann sich je nach pH-Wert das entsprechende Hydrogencarbonat bzw. Carbonat abscheiden (Salzabscheidung, Versalzung).

[0043] Erfindungsgemäß wird daher der Elektrolyt in einem Sammelbereich im Gasraum gesammelt und der gesammelte Elektrolyt aus diesem abgesaugt, damit kein Elektrolyt im Gasraum verbleibt, so dass keine Salzabscheidung durch Lösemittelentzug erfolgt.

[0044] Der Sammelbereich ist hierbei nicht besonders beschränkt, insofern er den Elektrolyten, beispielsweise als Flüssigkeit bzw. Lösung, sammeln kann, und insofern aus diesem der gesammelte Elektrolyt abgesaugt werden kann, beispielsweise durch eine Öffnung bzw. einen Abfluss mit entsprechender Abführeinrichtung, welche mit dem Elektrolytzuffluss verbunden ist und somit eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzuffluss bildet. Gemäß bestimmten Ausführungsformen findet sich der Sammelbereich an einem unteren Ende des Gasraums, bevorzugt unterhalb eines Levels (vom Boden gesehen) der Gasdiffusionselektrode bzw. unterhalb deren unterem Ende, so dass der Elektrolyt nach Durchtritt in den Gasraum durch die Schwerkraft nach unten fließen kann, so dass er nicht zu lange an der Gasdiffusionselektrode, beispielsweise der Rückseite und/oder in Poren davon, verbleibt. Die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzuffluss erfolgt bevorzugt mittels einer Öffnung bzw. einem Abfluss im Sammelbereich im Gasraum, bevorzugt an einem unteren Ende des Sammelbereichs.

[0045] Die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzuffluss ist nicht besonders beschränkt und kann beispielsweise durch geeignete Rohre, Schläuche, etc., z.B. Rohre, erfolgen, wobei das Material bevorzugt an das Material eines rückgeführten Elektrolyten, welcher im Sammelbereich gesammelt wurde, angepasst sein kann, und beispielsweise auch dem Material für eine Zufuhr bzw. Zuführeinrichtung für den Elektrolyten entsprechen, welche ebenfalls nicht besonders beschränkt ist und beispielsweise als Rohr ausgebildet sein kann. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Sammelbereich im Gasraum nicht mit der Gasdiffusionselektrode in Kontakt. Die Rohre sind hinsichtlich ihrer weiteren Form nicht besonders beschränkt, weisen gemäß bestimmten Ausführungsformen aber einen kreisrunden Querschnitt auf, um einen guten Transport bzw. Fluss des Elektrolyten zu ermöglichen.

[0046] Gemäß bestimmten Ausführungsformen erfolgt das Absaugen, indem der Elektrolytzuffluss eine Sogwirkung auf den Gasraum ausübt. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass sich nicht zu viel Elektrolyt im Sammelbereich ansammelt und somit wieder mit der Gasdiffusionselektrode in Berührung kommt, auch kann hierdurch ein Einfluss auf die Gaszufuhr minimiert bzw. verhindert werden. Gemäß bestimmten Ausführungsformen erfolgt die Gaszufuhr nicht aus dem Sammelbereich im Gasraum, so dass der Elektrolyt nicht vom Gas durchflossen bzw. durchblubbert wird. Nichtsdestotrotz befindet sich der Sammelbereich im Gasraum, steht also auch mit der Zufuhr für das gasförmige Substrat in Kontakt.

[0047] Die erfinderische Vorrichtung, welche für das erfindungsgemäße Verfahren genutzt werden kann, umfasst also bevorzugt einem Sammelbereich für Elektrolyt der Schwerkraft folgend am unteren Ende der Gas-

diffusionselektrode oder unterhalb davon. Gasraum und Elektrolytzuführung werden bevorzugt in einer Weise verbunden, dass die Elektrolytzuführung eine Sogwirkung auf den Gasraum ausübt.

[0048] Beispielsweise kann dies erreicht werden, indem die Verbindung in Form einer Venturi-Düse, Laval-Düse oder ähnlich ausgestaltet ist, wobei die Verbindung bevorzugt in dem Bereich erfolgt, in dem die jeweilige Düse verjüngt ist und der Elektrolyt somit bei der Zufuhr eine erhöhte Geschwindigkeit aufweist.

[0049] Gemäß bestimmten Ausführungsformen entsteht die Sogwirkung also, indem die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzuführung eine Venturi-Düse umfasst, durch welche der Elektrolytzuführung zur Elektrolysezelle erfolgt. Auch hierbei ist die Verbindung zum Gasraum bevorzugt an einer verjüngten Stelle der Venturi-Düse.

[0050] Grundsätzlich liegt dem vorliegenden Ansatz das Prinzip der Venturi-Düse zu Grunde, welches in **Fig. 8** schematisch und beispielhaft mit der Verbindung zum Gasraum L2 eingeschlossen dargestellt ist. Das Prinzip beruht darauf, dass sich die Fließgeschwindigkeit eines durch ein Rohr strömenden Mediums zu einem sich verändernden Rohrquerschnitt umgekehrt proportional verhält. Das heißt, die Geschwindigkeit ist dort am größten, wo der Querschnitt des Rohres am kleinsten ist. Nach dem Gesetz von Bernoulli wird außerdem in einem strömenden Fluid (Gas oder Flüssigkeit) ein Geschwindigkeitsanstieg von einem Druckabfall begleitet. Dementsprechend gilt für eine Düse nach **Abb. 8**, dass $p_1 > p_2$ ist, wobei p_1 der Druck des zugeführten Elektrolyten in Strömungsrichtung vor der Düse und p_2 der Druck des Elektrolyten im kleinsten Querschnitt der Düse sowie auch der Verbindung zum Gasraum L2 ist sowie v_1 die Geschwindigkeit des Elektrolyten in Strömungsrichtung vor der Düse und v_2 die Geschwindigkeit des Elektrolyten im kleinsten Querschnitt der Düse ist. Diese Beziehung kann man sich für das Absaugen des Elektrolyten aus dem Sammelbereich im Gasraum zunutze machen.

[0051] Die Venturi-Düse, wie auch eine Laval-Düse, ist in ihrer Form nicht besonders beschränkt, insofern der Querschnitt der Düse in Strömungsrichtung des zugeführten Elektrolyten zunächst abnimmt. Die Form des Querschnitts ist nicht besonders beschränkt und kann rund, elliptisch, quadratisch, rechteckig, dreieckig, etc. sein, ist gemäß bestimmten Ausführungsformen jedoch rund. Auch ist eine symmetrische Düsenform bevorzugt.

[0052] Darüber hinaus ist die Venturi-Düse, wie auch eine Laval-Düse, auch nicht weiter in ihrer Ausgestaltung eingeschränkt, wobei bevorzugt die Verbindung zum Gasraum bzw. Sammelbereich im Gasraum an der engsten Stelle der Düse erfolgt.

[0053] Die Leitung L2 (an welchem der Druck p_2 herrscht) ist in der **Fig. 8** mit dem Gasraum der Elektrolysezelle verbunden, in welcher sich der Elektrolyt ansammelt.

[0054] Gemäß bestimmten Ausführungsformen erfolgt das Absaugen des Elektrolyten aus dem Gasraum periodisch. Hierdurch kann sichergestellt werden, dass der durch die GDE durchgetretene Elektrolyt regelmäßig abgesaugt wird, es steht andererseits aber auch ein genügend langer Zeitraum zur Elektrolyse ohne eine Interferenz durch das Absaugen zur Verfügung. Gemäß bestimmten Ausführungsformen erfolgt das Absaugen auf eine Weise, dass nicht der gesamte Elektrolyt aus dem Sammelbereich abgesaugt wird, um den Druck im System besser stabilisieren zu können und einen Übertritt von gasförmigem Substrat in die Verbindung zu verhindern. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird ein Übertritt von gasförmigem Substrat in die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt unterbunden bzw. verhindert.

[0055] Um ein periodisches Absaugen, insbesondere mit den bevorzugten Merkmalen, zu erreichen, erfolgt das periodische Absaugen gemäß bestimmten Ausführungsformen durch einen Regelmechanismus, der das periodische Absaugen regelt.

[0056] Dieser Regelmechanismus ist nicht weiter beschränkt und wird im Weiteren anhand verschiedener Ausführungsformen weiter beispielhaft detailliert beschrieben. Durch den Regelmechanismus kann insbesondere gemäß bestimmten Ausführungsformen die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt von der Zufuhr für Elektrolyt, beispielsweise periodisch, abgeriegelt bzw. verschlossen werden, beispielsweise durch einen Verschluss, wie etwa einen Flüssigkeitsverschluss, der sich in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt an beliebiger Stelle befinden kann, beispielsweise als Ventil, ausgebildet z.B. an einer Rohrverbindung nahe der Elektrolytzufuhr, beispielsweise an einem T-Stück, oder als Verschluss an einem Ausfluss aus dem, beispielsweise Sammelbereich, im Gasraum, beispielsweise auch in Form eines Schwimmers. Der Regelmechanismus kann beispielsweise eine Öffnung des Verschlusses abhän-

gig von Messungen bzw. Sensordaten veranlassen, beispielsweise anhand eines Füllstands des Elektrolyten im Sammelbereich, kann aber auch vollautomatisch ausgebildet sein, oder auch mechanisch bzw. mechanisch selbstregulierend, ohne dass eine Messung erfolgen muss.

[0057] Somit enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung gemäß bestimmten Ausführungsformen zumindest einen Regelmechanismus, bevorzugt einen Flüssigkeitsverschluss und einen Regelmechanismus, der den Zugang zum Elektrolytstrom öffnet, sobald ein gewisser Füllstand des Sammelbereichs erreicht ist. Der Regelmechanismus kann hierbei auch mit dem Flüssigkeitsverschluss integriert sein, beispielsweise bei der Verwendung eines Schwimmers.

[0058] Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Regelmechanismus mechanisch ausgebildet. Hiermit kann der Aufwand für die Verbindung zwischen Gasraum und Zufuhr für Elektrolyt möglichst gering gehalten werden.

[0059] Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst der Regelmechanismus einen Schwimmer, der sich im Sammelbereich im Gasraum befindet und den Abfluss zur Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr abhängig vom Füllstand des Elektrolyten im Sammelbereich im Gasraum ermöglicht, wobei der Schwimmer, beispielsweise periodisch, geöffnet wird. Hierbei ist zu beachten, dass der Gasraum sich nicht nur an die GDE anschließen muss, sondern auch einen anderen Bereich der Gaszufuhr umfassen kann, beispielsweise ein Zwischengefäß, welches beispielsweise in Richtung Boden unterhalb der GDE vorgesehen sein kann und wohin der durchgetretene Elektrolyt fließen kann. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Schwimmer als Kegel oder Kegeltumpf, beispielsweise als Stopfen, ausgebildet, wobei die Spitze des Kegels oder die Kreisfläche des Kegeltumpfs mit der geringeren Größe in die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt hineinragt. Mit dem Kegeltumpf kann eine Art „Keilform“ erreicht werden, die die Öffnung der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt im Sammelbereich des Gasraums verschließt. Bevorzugt ist hierbei der Schwimmer aus einem Material, welches einen entsprechenden Verschluss sicherstellt, andererseits aber auch nicht durch den Elektrolyten und/oder das gasförmige Substrat angegriffen wird, beispielsweise auf Elastomer oder Duroplastbasis. Zur Anpassung der Dichte können keramische Füllstoffe eingesetzt werden. Die Dichte kann auch beispielsweise durch Fluorierung des Kunststoffes angepasst werden. Anstelle von Schwimmern können aber auch andere Schließvorrichtungen wie Klappen, etc., vorgesehen sein.

[0060] Der Schwimmer **9** kann einen Zufluss von Elektrolyt aus dem Sammelbereich **2** des Gasraums **1** zur Verbindung, insbesondere einer Venturi-Düse bzw. Venturi-Einheit, in einem Auszustand abschließen, wie in **Fig. 11 bis Fig. 13** dargestellt, welche verschiedene Ausführungsformen mit dem Schwimmer **9** darstellen. Wie in **Fig. 11** dargestellt übt der Druckunterschied zwischen dem Druck in der Gaskammer p_G und dem Druck p_2 in der Verbindung zur Venturi-Düse in einem Auszustand eine zusätzliche Kraft F_1 auf dem Schwimmer aus, die durch den Druckunterschied bedingt ist. Im Durchströmbetrieb ist der Druck im Gasraum integral (nicht an der Düse) höher als im Elektrolyten. Bei steigender Elektrolytmenge im Sammelbereich **2** wird eine nach oben gerichtete Kraft F_2 auf den Schwimmer **9** erzeugt. Der Schwimmer **9**, bzw. auch ein anderer Verschluss, wird so ausgelegt, dass ab einem gewissen Füllstand der Schwimmer die Öffnung **3a** der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr des Elektrolyten **3** zur Venturi-Düse freigibt. Die Düse saugt den Elektrolyten aus dem Gasraum **1**, bis der Schwimmer **9** die Öffnung wieder verschließt. Die Dichte des Schwimmers ist hierbei kleiner als die des Elektrolyten. Mittels Führungen **9a**, welche beispielsweise aus demselben Material wie der Schwimmer sein können, kann ein besserer Verschluss der Öffnung **3a** gewährleistet werden.

[0061] Die Dimensionen des Schwimmers **9** können so gestaltet sein, dass das Ventil bevorzugt 2 mal pro Minute oder weniger, weiter bevorzugt 1 mal pro Minute oder weniger, öffnet. Die Nutzung eines Schwimmers **9** sorgt gleichzeitig für eine Hysterese im Gesamtsystem, so dass Schwingungen vermieden werden können. Der Schwimmer **9** und die Zufuhr des Elektrolyten in der Venturi-Düse werden bevorzugt so gewählt, dass der Sammelbereich **2** nicht vollständig geleert wird. Damit soll verhindert werden, dass ein gasförmiges Substrat wie CO_2 aus dem Gasraum **1** zusätzlich entfernt wird und der Druck p_G im Gasraum **1** stark sinkt.

[0062] **Fig. 12** zeigt eine weitere Ausführungsform des Gasraums **1** mit Sammelbereich **2**, in der der Schwimmer **9** jedoch eine andere Stopfenform aufweist, bei der sich auf beiden Seiten des Kegeltumpfes noch Zylinder anschließen, um einerseits einen besseren Verschluss zu erzielen, andererseits aber auch den Auftrieb des Schwimmers gezielt einzustellen, indem beispielsweise die Masse des Schwimmers verändert wird. In **Fig. 13** ist der Schwimmer **9** in Kegelform ausgebildet, wodurch auch die Rückführung des Elektrolyten aus dem Sammelbereich **2** zur Zufuhr des Elektrolyten **3** langsam erfolgen kann und somit starke Schwankungen in der Zufuhr hierdurch vermieden werden können.

[0063] Die Vorrichtung mit einem Schwimmer **9** kann sowohl im Durchström-(mit Gaszufuhr durch die Elektrode) als auch im Hinterströmbetrieb (mit Gaszufuhr entlang der Elektrode und Diffusion des Gases durch die Elektrode) genutzt werden.

[0064] Im Durchströmbetrieb ist annähernd der integrale Druck $p_G - p_2$ im Gasraum **1** üblicherweise höher, was den Schwimmer **9**, neben seinem Eigengewicht, auf die Verbindung zum Elektrolyten drückt. Auf den Schwimmer **9** muss daher üblicherweise eine etwas größere Kraft F_2 aufgewendet werden, um die Öffnung **3a** und somit die Verbindung zu öffnen. Die aufzuwendende Kraft F_2 wird auch durch die Größe der Öffnung **3a** bestimmt.

[0065] Im Hinterströmbetrieb sollte der integrale Druck Gasraum/Elektrolyt von $\sim p_G - p_2$ im ausgeschalteten Elektrolysesystem bevorzugt etwa gleich groß sein. Beim Einschalten entsteht durch die auftretenden Potentiale ein Elektrolytfluss durch die GDE zurück in den Gasraum **1**. Der Schwimmer **9** schließt durch den Venturi-Effekt und durch sein Eigengewicht die Verbindung. Ab einem gewissen Füllstand wird die Öffnung **3a** geöffnet und übergelaufener Elektrolyt wird zurück in den Elektrolytkreislauf geführt.

[0066] Alternativ oder zusätzlich zu einem Schwimmer kann auch ein weiterer Regelmechanismus vorgesehen sein, wie ein weiterer Verschluss, z.B. ein Ventil, welches bzw. welches durch einen Regler geschlossen werden kann. Auch können natürlich mehrere Ventile vorgesehen sein.

[0067] Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird das Absaugen durch ein Ventil geregelt, welches die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr regelt.

[0068] Das Ventil ist gemäß bestimmten Ausführungsformen mit einem Füllstandsensor für Elektrolyt im Gasraum über einen Regler gekoppelt, wobei die Regelung des Ventils anhand einer Messung eines Füllstandssensors erfolgt. Die Füllstandmessung kann hierbei beispielsweise elektronisch, optisch, anhand einer Druckmessung, etc. erfolgen, und der Füllstandsensor ist nicht besonders beschränkt.

[0069] Ein entsprechendes System mit Ventilen ist schematisch in **Fig. 9** und **Fig. 10** gezeigt.

[0070] Wie in **Fig. 9** gezeigt kann die Regeleinrichtung mittels, z.B. elektrischer, Sensorik und entsprechenden Ventilen **4** geschehen. Dabei kann der Füllstand im Sammelbereich **2** beispielsweise mittels eines Drucksensors **5** gemessen werden. Ein entsprechend ausgelegter Regler **6**, beispielsweise als p_{\max}/p_{\min} Ventil-Regeleinheit vorgesehen, öffnet ein zwischen der Leitung L2 (nicht dargestellt) und dem Gasraum mit Sammelbereich **2** befindliches Ventil **4** bei Überschreiten einer festgelegten Druckobergrenze p_{\max} . Durch die Druckdifferenz $\Delta p = p_{\max} - p_2$ wird der angesammelte Elektrolyt wieder aus dem Gasraum **1** abgezogen und z.B. dem Elektrolytkreislauf wieder zugeführt. Wird ein Druck p_{\min} im Gasraum **1** unterschritten, wird das Ventil **4** wieder geschlossen. So kann der Pegel des durch die GDE in die Gaskammer durchtretenden Elektrolyten auf einem vordefinierten Pegel gehalten werden und somit eine Salzbildung auf der Rückseite der GDE vermieden werden.

[0071] Äquivalent kann die Füllstandmessung alternativ über einen magnetischen Schwimmer **7** und Reed-Schalter **8** erfolgen, wie in **Fig. 10** beispielhaft dargestellt ist.

[0072] Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird die Salzkonzentration im Elektrolyten so gewählt, dass während des Betriebs, also der Elektrolyse, keine Salzabscheidung stattfindet. Diese Konzentration kann beispielsweise entsprechend der Löslichkeit eines Leitsalzes, etc. im Elektrolyten geeignet bestimmt werden.

[0073] In einem weiteren Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, umfassend

eine Elektrolysezelle umfassend:

eine Anode,

eine Kathode,

wobei mindestens eine der Anode und der Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, und

einen Zellraum, der dazu ausgebildet ist, mit einem Elektrolyten befüllt zu werden und in den die Anode und die Kathode zumindest teilweise eingebracht sind;

eine Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, dem Zellraum Elektrolyt zuzuführen;

einen Gasraum, der dazu ausgebildet ist, der Gasdiffusionselektrode ein gasförmiges Substrat zuzuführen, wobei der Gasraum auf einer dem Zellraum abgewandten Seite der Gasdiffusionselektrode vorgesehen ist;

eine Zufuhr für ein gasförmiges Substrat, welche dazu ausgebildet ist, dem Gasraum das gasförmige Substrat zuzuführen;

einen Sammelbereich im Gasraum, der dazu ausgebildet ist, Elektrolyt im Gasraum zu sammeln; und
eine Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, Elektrolyt, welcher im Sammelbereich im Gasraum gesammelt wurde, aus diesem abzuführen.

[0074] Die beschriebene Vorrichtung ist für alle Elektrolysezellen mit gasförmigem Substrat (CO_2 , CO) und Gasdiffusionselektrode geeignet. Gemäß bestimmten Ausführungsformen dient die Vorrichtung der CO_2 -Elektrolyse zu CO oder Kohlenwasserstoffen. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann das erfindungsgemäße Verfahren durchgeführt werden.

[0075] Die Zufuhr für Elektrolyt, der Gasraum, der Sammelbereich im Gasraum und die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt wurden bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren diskutiert und entsprechen somit bevorzugt den oben diskutierten. Darüber hinaus sind diese nicht besonders beschränkt.

[0076] Auch ist die Zufuhr für das gasförmige Substrat, welche dazu ausgebildet ist, dem Gasraum das gasförmige Substrat zuzuführen, nicht besonders beschränkt, insofern sie zur Gaszufuhr in der Lage ist und bevorzugt nicht durch das Gas beeinträchtigt wird und kann beispielsweise als Rohr, Schlauch oder Ähnliches ausgebildet sein.

[0077] Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Vorrichtung auch eine Abführeinrichtung für Elektrolyt und/oder ein flüssiges oder gelöstes Produkt und/oder eine Abführeinrichtung für ein gasförmiges Produkt und/oder nicht verbrauchtes gasförmiges Substrat aufweisen, welche nicht besonders beschränkt sind.

[0078] Die Elektrolysezelle in der erfindungsgemäßen Vorrichtung umfasst mindestens eine Anode und eine Kathode, von denen mindestens eine als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, und einen Zellraum, der dazu ausgebildet ist, mit einem Elektrolyten befüllt zu werden und in den die Anode und die Kathode zumindest teilweise eingebracht sind. Es ist erfindungsgemäß nicht ausgeschlossen, dass sowohl die Anode als auch die Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet sind. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Anode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist die Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgeführt. Gemäß bestimmten Ausführungsformen wird an der Kathode Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid elektrolytisch umgesetzt, ist also die Kathode derart ausgebildet, dass sie Kohlendioxid umsetzen kann, beispielsweise als kupfer- (CO_2 , CO) und/oder silberhaltige (CO_2) Gasdiffusionselektrode.

[0079] Die verwendeten Elektrolysezellen entsprechen beispielsweise denen des Standes der Technik, welche schematisch in **Fig. 1** bis **Fig. 5** dargestellt sind, wobei in den Figuren Zellen mit Membran M dargestellt sind, welche in der erfindungsgemäßen Vorrichtung auch nicht vorhanden sein kann, gemäß bestimmten Ausführungsformen aber Anwendung findet und welche einen Anodenraum I und einen Kathodenraum II trennen kann. So eine Membran vorhanden ist, ist diese nicht besonders beschränkt und beispielsweise an die Elektrolyse, beispielsweise den Elektrolyten und/oder die Anoden- und/oder Kathodenreaktion angepasst.

[0080] Die elektrochemische Reduktion, beispielsweise von CO_2 , findet in einer Elektrolysezelle statt, welche üblicherweise aus einem Anoden und einem Kathodenraum besteht. In den **Fig. 1** bis **Fig. 5** sind Beispiele einer möglichen Zellanordnung dargestellt. Für jede dieser Zellanordnungen kann eine erfindungsgemäße Gasdiffusionselektrode verwendet werden, beispielsweise als Kathode.

[0081] Beispielhaft ist der Kathodenraum II in **Fig. 1** und **Fig. 2** so ausgestaltet, dass ein Katholyt von unten zugeführt wird und dann nach oben den Kathodenraum II verlässt. Alternativ kann der Katholyt aber auch von oben zugeführt werden, wie beispielsweise bei Fallfilmelektroden. An der Anode A, welche mit der Kathode K mittels einer Stromquelle zur Bereitstellung der Spannung für die Elektrolyse elektrisch verbunden ist, findet im Anodenraum I die Oxidation eines Stoffes statt, der von unten beispielsweise mit einem Anolyt zugeführt wird, und der Anolyt mit dem Produkt der Oxidation dann den Anodenraum verlässt. In dem in **Fig. 1** und **Fig. 2** gezeigten 3-Kammer-Aufbau kann ein Reaktionsgas wie beispielsweise Kohlendioxid durch die Gasdiffusionselektrode, hier beispielhaft die Kathode K (nicht im Detail als GDE dargestellt), in den Kathodenraum II zur Reduktion gefördert werden, beispielhaft im Hinterströmbetrieb wie in **Fig. 1** oder im Durchströmbetrieb in **Fig. 2**. Obgleich nicht dargestellt sind aber auch Ausführungsformen mit poröser Anode A denkbar. In **Fig. 1** und **Fig. 2** sind die Räume I und II durch eine Membran M getrennt. Im Gegensatz hierzu liegen im PEM(Protonen- bzw. Ionen-Austauscher-Membran)-Aufbau der **Fig. 3** die Gasdiffusionselektrode als Kathode K (ebenfalls nicht im Detail als GDE dargestellt) und eine poröse Anode A direkt an der Membran M, wodurch der Anodenraum I

vom Kathodenraum II getrennt wird. Der Aufbau in **Fig. 4** entspricht einer Mischform aus dem Aufbau aus **Fig. 2** und dem Aufbau aus **Fig. 3**, wobei auf Katholytseite ein Aufbau mit der Gasdiffusionselektrode und Gaszufuhr G im Durchströmbetrieb vorgesehen ist, wie in **Fig. 2** dargestellt, wohingegen auf Anolytseite ein Aufbau wie in **Fig. 3** vorgesehen ist. Selbstverständlich sind auch Mischformen oder andere Ausgestaltungen der beispielhaft dargestellten Elektrodenräume denkbar. Weiterhin denkbar sind Ausführungsformen ohne Membran. Gemäß bestimmten Ausführungsformen können der kathodenseitige Elektrolyt und der anodenseitige Elektrolyt somit identisch sein, und die Elektrolysezelle/Elektrolyseeinheit kann ohne Membran auskommen. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass die Elektrolysezelle in solchen Ausführungsformen eine Membran aufweist, jedoch ist dies mit zusätzlichem Aufwand verbunden hinsichtlich der Membran wie auch der angelegten Spannung. Katholyt und Anolyt können auch außerhalb der Elektrolysezelle optional wieder gemischt werden.

[0082] **Fig. 5** entspricht dem Aufbau der **Fig. 4**, wobei hier wiederum wie in **Fig. 1** die Gaszufuhr G im Hinterströmbetrieb stattfindet und der Edukt- und Produktdurchtritt E und P dargestellt sind.

[0083] **Fig. 1** bis **Fig. 5** sind schematische Darstellungen. Die Elektrolysezellen aus **Fig. 1** bis **Fig. 5** können auch zu gemischten Varianten zusammengefügt werden. Beispielsweise kann der Anodenraum als PEM-Halbzelle, wie in **Fig. 3**, ausgeführt sein, während der Kathodenraum aus einer Halbzelle besteht, die ein gewisses Elektrolytvolumen zwischen Membran und Elektrode beinhaltet, wie in **Fig. 1** dargestellt. Die Membran kann auch mehrschichtig ausgeführt sein, sodass getrennten Zuführungen von Anolyt bzw. Katholyt ermöglicht wird. Trenneffekte werden bei wässrigen Elektrolyten beispielsweise durch die Hydrophobizität von Zwischenschichten erreicht. Leitfähigkeit kann trotzdem gewährleistet werden, wenn leitfähige Gruppen in derartige Trennschichten integriert sind. Die Membran kann eine ionenleitende Membran sein, bzw. ein Separator, der nur eine mechanische Trennung bewirkt und für Kationen und Anionen durchlässig ist.

[0084] Durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Gasdiffusionselektrode ist es möglich, eine Dreiphasen-Elektrode aufzubauen. Beispielsweise kann ein Gas von hinten an die elektrisch aktive Vorderseite der Elektrode geführt werden, um dort eine elektrisch-chemische Reaktion durchzuführen. Gemäß bestimmten Ausführungsformen kann die Gasdiffusionselektrode auch nur hinterströmt sein, d.h. ein Gas wie CO_2 wird an der Hinterseite der Gasdiffusionselektrode im Verhältnis zum Elektrolyten vorbeigeführt, wobei das Gas dann durch die Poren der Gasdiffusionselektrode dringen kann und das Produkt hinten abgeführt werden kann. Bevorzugt ist der Gasfluss beim Hinterströmen umgekehrt zum Fluss des Elektrolyten, damit durchgedrückte Flüssigkeit wie Elektrolyt abtransportiert werden kann.

[0085] Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt eine Venturi-Düse oder eine andere Düse wie etwa eine Laval-Düse, bevorzugt eine Venturi-Düse.

[0086] Die erfindungsgemäße Vorrichtung kann weiter einen Regelmechanismus umfassen, der dazu ausgebildet ist, die Abführung des Elektrolyten aus dem Sammelbereich im Gasraum zu regeln.

[0087] Dieser Regelmechanismus ist nicht weiter beschränkt und entspricht beispielsweise den in Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Beschriebenen. Durch den Regelmechanismus kann insbesondere gemäß bestimmten Ausführungsformen die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt von der Zufuhr für Elektrolyt, beispielsweise periodisch, abgeriegelt bzw. verschlossen werden, beispielsweise durch einen Verschluss, wie etwa einen Flüssigkeitsverschluss, der sich in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt an beliebiger Stelle befinden kann, beispielsweise als Ventil, ausgebildet z.B. an einer Rohrverbindung nahe der Elektrolytzufuhr, beispielsweise an einem T-Stück, oder als Verschluss an einem Ausfluss aus dem, beispielsweise Sammelbereich, im Gasraum, beispielsweise auch in Form eines Schwimmers. Der Regelmechanismus kann beispielsweise eine Öffnung des Verschlusses abhängig von Messungen bzw. Sensordaten veranlassen, beispielsweise anhand eines Füllstands des Elektrolyten im Sammelbereich, kann aber auch vollautomatisch ausgebildet sein, oder auch mechanisch, ohne dass eine Messung erfolgen muss.

[0088] Somit enthält die erfindungsgemäße Vorrichtung gemäß bestimmten Ausführungsformen zumindest einen Regelmechanismus, bevorzugt einen Flüssigkeitsverschluss und einen Regelmechanismus, der den Zugang zum Elektrolytstrom öffnet, sobald ein gewisser Füllstand des Sammelbereichs erreicht ist. Der Regelmechanismus kann hierbei auch mit dem Flüssigkeitsverschluss integriert sein, beispielsweise bei der Verwendung eines Schwimmers.

[0089] Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst der Regelmechanismus einen Schwimmer, der im Sammelbereich im Gasraum vorgesehen ist und dazu ausgebildet ist, die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt periodisch zu unterbrechen. Der Schwimmer kann hierbei beliebig ausgestaltet sein, solange er die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt unterbrechen kann. Gemäß bestimmten Ausführungsformen ist der Schwimmer als Kegel oder Kegelstumpf ausgebildet, wobei die Spitze des Kegels oder die Kreisfläche des Kegelstumpfs mit der geringeren Größe in die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt hineinragt.

[0090] Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst der Regelmechanismus ein Ventil in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt, das mit einem Füllstandssensor im Gasraum und einem Regler gekoppelt ist, wobei der Füllstandssensor und der Regler dazu ausgebildet sind, das Ventil in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt abhängig vom Füllstand des Elektrolyten im Gasraum zu regeln.

[0091] Gemäß bestimmten Ausführungsformen umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung mehrere Elektrolysezellen bzw. ein Stack von Elektrolysezellen, in denen jeweils mindestens eine der Anode und der Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, wobei diese Elektrolysezellen dann jeweils mindestens einen Gasraum aufweisen, der jeweils mit entweder einer Zufuhr für Elektrolyt für alle Zellen oder mit mehreren Zuführungen für Elektrolyt für alle Zellen, beispielsweise auch separaten Zuführungen für Elektrolyt für jede Zelle, über eine Verbindung zwischen dem Gasraum und der entsprechenden Zufuhr für Elektrolyt verbunden ist. Die mehreren Elektrolysezellen können dann zu einem Zellstapel zusammengefügt werden (z.B. 100 oder mehr Zellen), um Platz zu sparen. Bei einem solchen Stapel ist dann insbesondere aus Platzgründen der Einsatz von Schwimmern als Regelmechanismus bzw. selbstregulierendes System vorteilhaft. Gemäß bestimmten Ausführungsformen können somit auch solche Vorrichtungen mit mehreren Elektrolysezellen bzw. Zellstapeln mit beispielsweise 100 oder mehr Zellen Anwendung finden, wobei hier ebenfalls der Einsatz von Schwimmern für die Regelung der Verbindung zwischen dem Gasraum und der entsprechenden Zufuhr für Elektrolyt vorteilhaft ist.

[0092] Darüber hinaus kann die erfindungsgemäße Vorrichtung weitere Bestandteile umfassen, welche in einer Elektrolyseanlage vorhanden sind, also neben der Stromquelle für die Elektrolyse verschiedene Kühl und/oder Heizeinrichtungen, etc. Diese weiteren Bestandteile der Vorrichtung, beispielsweise einer Elektrolyseanlage, sind nicht weiter beschränkt und können geeignet vorgesehen werden.

[0093] Die obigen Ausführungsformen, Ausgestaltungen und Weiterbildungen lassen sich, sofern sinnvoll, beliebig miteinander kombinieren. Weitere mögliche Ausgestaltungen, Weiterbildungen und Implementierungen der Erfindung umfassen auch nicht explizit genannte Kombinationen von zuvor oder im Folgenden bezüglich der Ausführungsbeispiele beschriebenen Merkmalen der Erfindung. Insbesondere wird der Fachmann auch Einzelaspekte als Verbesserungen oder Ergänzungen zu der jeweiligen Grundform der vorliegenden Erfindung hinzufügen.

[0094] Die Erfindung wird im Anschluss anhand einiger beispielhafter Ausführungsformen dargestellt, die diese jedoch nicht einschränken.

Beispiele

[0095] Sämtliche Experimente wie auch die Vergleichsbeispiele und Beispiele wurden bei Raumtemperatur von ca. 20°C–25°C durchgeführt, soweit nicht anderweitig angegeben.

Vergleichsbeispiel 1

[0096] Eine Vorrichtung zur CO₂-Elektrolyse ohne Verbindung von Elektrolyt- und Gaszufuhr ist in **Fig. 6** dargestellt.

[0097] Es ist eine Elektrolyse dargestellt, bei der auf Seiten der Kathode Kohlendioxid reduziert wird und auf Seiten der Anode A Wasser oxidiert wird. Auf Seiten der Anode könnte beispielsweise eine Reaktion von Chlorid zu Chlor, Bromid zu Brom, Sulfat zu Peroxodisulfat (mit oder ohne Gasentwicklung), etc. stattfinden. Als Anode A eignet sich beispielsweise Platin, und als Kathode K Kupfer. Die beiden Elektrodenräume der Elektrolysezelle sind durch eine Membran M aus Nafion[®] getrennt. Die Einbindung der Zelle in ein System mit Anolytkreislauf **10** und Katholytkreislauf **20** ist in der **Fig. 6** ohne Gasdiffusionselektrode (bzw. **Fig. 7** mit Gasdiffusionselektrode, s. Vergleichsbeispiel 2) gezeigt.

[0098] Anodenseits wird in einen Elektrolyt-Vorratsbehälter **12** Wasser mit Elektrolytzusätzen über einen Einlass **11** zugeführt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass Wasser zudem oder anstelle des Einlasses **11** an einer anderen Stelle des Anolytkreislaufs **10** zugeführt wird, da gemäß **Fig. 6** der Elektrolyt-Vorratsbehälter **12** auch zur Gastrennung verwendet werden kann. Aus dem Elektrolyt-Vorratsbehälter **12** wird der Elektrolyt mittels der Pumpe **13** in den Anodenraum gepumpt, wo es oxidiert wird. Das Produkt wird dann wieder in den Elektrolyt-Vorratsbehälter **12** gepumpt, wo es in den Produktgasbehälter **26** abgeführt werden kann. Über einen Produktgasauslass **27** kann das Produktgas dem Produktgasbehälter **26** entnommen werden. Selbstverständlich kann die Abtrennung des Produktgases auch an anderer Stelle erfolgen. Es ergibt sich somit ein Anolytkreislauf **10**, da der Elektrolyt anodenseits im Kreis geführt wird.

[0099] Auf der Kathodenseite wird im Katholytkreislauf **20** Kohlendioxid über einen CO₂-Einlass **22** in einen Elektrolyt-Vorratsbehälter **21** eingebracht, wo es beispielsweise physikalisch gelöst wird. Mittels einer Pumpe **23** wird diese Lösung in den Kathodenraum gebracht, wo das Kohlendioxid an der Kathode K reduziert wird, beispielsweise zu CO an einer Silberkathode. Eine optionale weitere Pumpe **24** pumpt dann die an der Kathode K erhaltene Lösung enthaltend CO und nicht umgesetztes CO₂ weiter zu einem Behälter zur Gastrennung **25**, wo das Produktgas enthaltend CO in einen Produktgasbehälter **26** abgeführt werden kann. Über einen Produktgasauslass **27** kann das Produktgas dem Produktgasbehälter **26** entnommen werden. Der Elektrolyt wird wiederum aus dem Behälter zur Gastrennung zurück zum Elektrolyt-Vorratsbehälter **21** gepumpt, wo erneut Kohlendioxid zugegeben werden kann. Auch hier ist nur eine beispielhafte Anordnung eines Katholytkreislaufs **20** angegeben, wobei die einzelnen Vorrichtungskomponenten des Katholytkreislaufs **20** auch anders angeordnet sein können, beispielsweise indem die Gastrennung bereits im Kathodenraum erfolgt. Bevorzugt erfolgen die Gastrennung und die Gassättigung getrennt d.h. in einem der Behälter wird der Elektrolyt mit CO₂ gesättigt und dann als Lösung ohne Gasblasen durch den Kathodenraum gepumpt. Das Gas, das aus dem Kathodenraum austritt, besteht dann zu einem überwiegenden Anteil an CO, da CO₂ selbst gelöst bleibt, da es verbraucht wurde und somit die Konzentration im Elektrolyten etwas geringer ist.

[0100] Die Elektrolyse erfolgt in **Fig. 6** durch Zugabe von Strom über eine nicht dargestellte Stromquelle.

[0101] Um den Elektrolyten und das im Elektrolyten gelöste CO₂ mit zeitlich veränderlichem Druck der Elektrolyseeinheit zuzuführen, sind im Anolytkreislauf **10** und Katholytkreislauf **20** Ventile **30** eingebracht, welche mit einer nicht dargestellten Steuereinrichtung gesteuert werden und somit die Zufuhr an Anolyt und Katholyt zur Anode bzw. Kathode steuern, wobei hierdurch die Zufuhr mit veränderlichem Druck erfolgt und Produktgas aus den jeweiligen Elektrodenzellen ausgespült werden kann.

[0102] Die Ventile **30** sind in der Figur vor dem Einlass in die Elektrolysezelle dargestellt, können aber auch beispielsweise nach dem Auslass der Elektrolysezelle und/oder an anderen Stellen des Anolyt- **10** oder Katholytkreislaufs **20** vorgesehen sein. Auch kann beispielsweise ein Ventil **30** im Anolytkreislauf vor dem Einlass in die Elektrolysezelle liegen, während das Ventil im Katholytkreislauf **20** hinter der Elektrolysezelle liegt, oder umgekehrt.

[0103] Beim Betrieb der Zelle kam es zu einer Salzbildung an der Kathode K.

Vergleichsbeispiel 2

[0104] Die in **Fig. 7** dargestellte Vorrichtung entspricht der Vorrichtung im Vergleichsbeispiel 1, wobei hier die Kathode K als durchströmte Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist.

[0105] Beim Betrieb der Zelle kam es zu ebenfalls zu einer Salzbildung an der Kathode K.

Beispiel 1

[0106] Der Aufbau in Beispiel 1 entspricht dem in Vergleichsbeispiel 2, wobei die Ventile **30** jedoch entfallen und anstelle dessen eine Venturi-Düse im Katholytkreislauf **20** vorgesehen ist, welche mit der Zufuhr für CO₂ im Gasraum entsprechend dem Aufbau in **Fig. 11** verbunden ist.

[0107] Unter „normalen“ Betriebsbedingungen konnte eine Betriebstauglichkeit über 1000 h nachgewiesen werden.

[0108] Bei Betrieb üblicher Elektrolysezellen hat sich gezeigt, dass durch Gasdiffusionselektroden (GDE) Elektrolyt hindurchtritt und zu einer Elektrolytansammlung im Gasraum führt. Sowohl bei Durchström-(Flow

Through) als auch Hinterströmbetrieb (Flow-By) verliert der Elektrolyt durch den Gasfluss Lösungsmittel, insbesondere Wasser, wodurch im Gasraum und besonders nachteilig in der GDE selbst Salzabscheidungen auftreten. Diese führen zum Verlust von Selektivität und schlussendlich zum Ausfall der Elektrode bzw. des Elektrolyseurs.

[0109] Dieses Problem kann gelöst werden, indem der Elektrolysezelle eine stackbare, bevorzugt rein mechanisch arbeitende Verbindung zwischen Gasraum und Elektrolytzufuhr hinzugefügt wird, die die in den Gasraum durchtretende Flüssigkeit, bevorzugt periodisch, absaugen kann. Die Vorrichtung besteht bevorzugt aus einer nach dem „Venturi-Prinzip“ saugenden Einheit und einem für die notwendige Hysterese sorgenden Schwimmer. Die durch die GDE fließende Elektrolytmenge kann beispielsweise durch eine Einstellung der Hydrophilie der GDE erreicht werden.

[0110] Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung und dem erfindungsgemäßen Verfahren kann in der Elektrolysezelle ein kontinuierlicher Betrieb gewährleistet werden. Die Vorrichtung ist insbesondere in großflächigen Elektrolysezellen viel leichter integrierbar als in kleinen Laborzellen.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- DE 102012204041 A1 [0008, 0009]
- DE 102013011298 A1 [0008]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- C. Vayenas, et al. (Eds.), Modern Aspects of Electrochemistry, Springer, New York, 2008, pp. 89–189 [0006]

Patentansprüche

1. Verfahren zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, wobei ein Elektrolyt der Elektrolysezelle durch einen Elektrolytzufuhr zugeführt wird, und ein Elektrolytfluss aus der Elektrolysezelle in den Gasraum durch eine Gasdiffusionselektrode stattfindet, der Elektrolyt aus dem Elektrolytfluss in den Gasraum in einem Sammelbereich im Gasraum gesammelt wird, und der gesammelte Elektrolyt aus diesem abgesaugt wird, wobei das Absaugen durch eine Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr erfolgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Absaugen erfolgt, indem der Elektrolytzufuhr eine Sogwirkung auf den Gasraum ausübt.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei die Sogwirkung entsteht, indem die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr eine Venturi-Düse umfasst, durch welche der Elektrolytzufuhr zur Elektrolysezelle erfolgt.
4. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Absaugen des Elektrolyten aus dem Gasraum periodisch erfolgt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei das periodische Absaugen durch einen Regelmechanismus erfolgt, der das periodische Absaugen regelt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei der Regelmechanismus mechanisch ausgebildet ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei der Regelmechanismus einen Schwimmer umfasst, der sich im Sammelbereich im Gasraum befindet und den Abfluss zur Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr abhängig vom Füllstand des Elektrolyten im Sammelbereich im Gasraum ermöglicht, wobei der Schwimmer periodisch geöffnet wird.
8. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, wobei das Absaugen durch ein Ventil geregelt wird, welches die Verbindung zwischen dem Gasraum und dem Elektrolytzufuhr regelt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das Ventil mit einem Füllstandsensor für Elektrolyt im Gasraum über einen Regler gekoppelt ist, wobei die Regelung des Ventils anhand einer Messung eines Füllstandsensoren erfolgt.
10. Vorrichtung zum kontinuierlichen Betrieb einer Elektrolysezelle mit gasförmigem Substrat, umfassend eine Elektrolysezelle umfassend:
eine Anode,
eine Kathode,
wobei mindestens eine der Anode und der Kathode als Gasdiffusionselektrode ausgebildet ist, und einen Zellraum, der dazu ausgebildet ist, mit einem Elektrolyten befüllt zu werden und in den die Anode und die Kathode zumindest teilweise eingebracht sind;
eine Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, dem Zellraum Elektrolyt zuzuführen;
einen Gasraum, der dazu ausgebildet ist, der Gasdiffusionselektrode ein gasförmiges Substrat zuzuführen, wobei der Gasraum auf einer dem Zellraum abgewandten Seite der Gasdiffusionselektrode vorgesehen ist;
eine Zufuhr für ein gasförmiges Substrat, welche dazu ausgebildet ist, dem Gasraum das gasförmige Substrat zuzuführen;
einen Sammelbereich im Gasraum, der dazu ausgebildet ist, Elektrolyt im Gasraum zu sammeln; und
eine Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt, die dazu ausgebildet ist, Elektrolyt, welcher im Sammelbereich im Gasraum gesammelt wurde, aus diesem abzuführen.
11. Vorrichtung nach Anspruch 10, wobei die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt eine Venturi-Düse umfasst.
12. Vorrichtung nach Anspruch 10 oder 11, weiter umfassend einen Regelmechanismus, der dazu ausgebildet ist, die Abführung des Elektrolyten aus dem Sammelbereich im Gasraum zu regeln.

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei der Regelmechanismus einen Schwimmer umfasst, der im Sammelbereich im Gasraum vorgesehen ist und dazu ausgebildet ist, die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt periodisch zu unterbrechen.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, wobei der Schwimmer als Kegel oder Kegelstumpf ausgebildet ist, wobei die Spitze des Kegels oder die Kreisfläche des Kegelstumpfs mit der geringeren Größe in die Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt hineinragt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei der Regelmechanismus ein Ventil in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt umfasst, das mit einem Füllstandssensor im Gasraum und einem Regler gekoppelt ist, wobei der Füllstandssensor und der Regler dazu ausgebildet sind, das Ventil in der Verbindung zwischen dem Gasraum und der Zufuhr für Elektrolyt abhängig vom Füllstand des Elektrolyten im Gasraum zu regeln.

Es folgen 5 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG 1

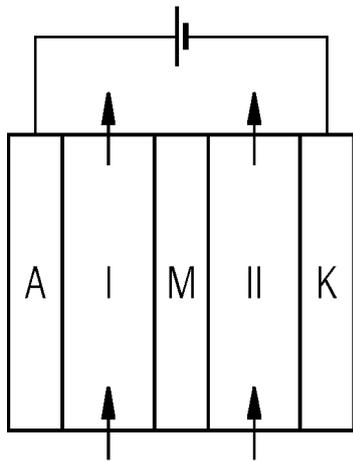


FIG 2

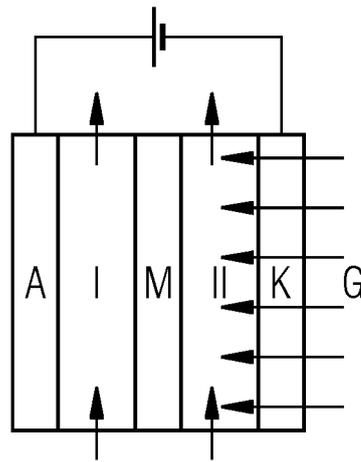


FIG 3

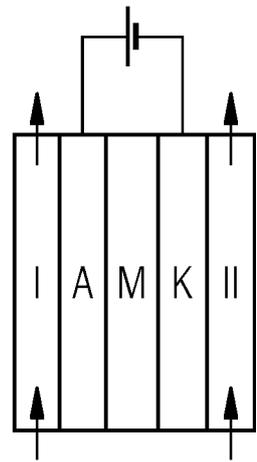


FIG 4

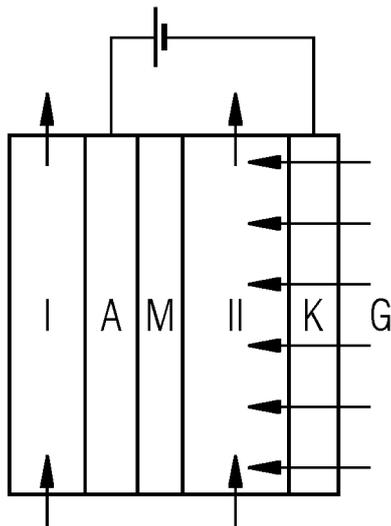


FIG 5

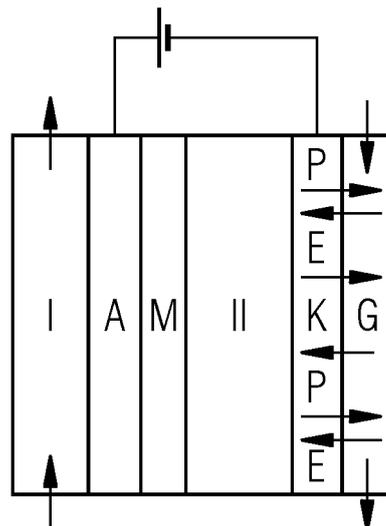


FIG 6

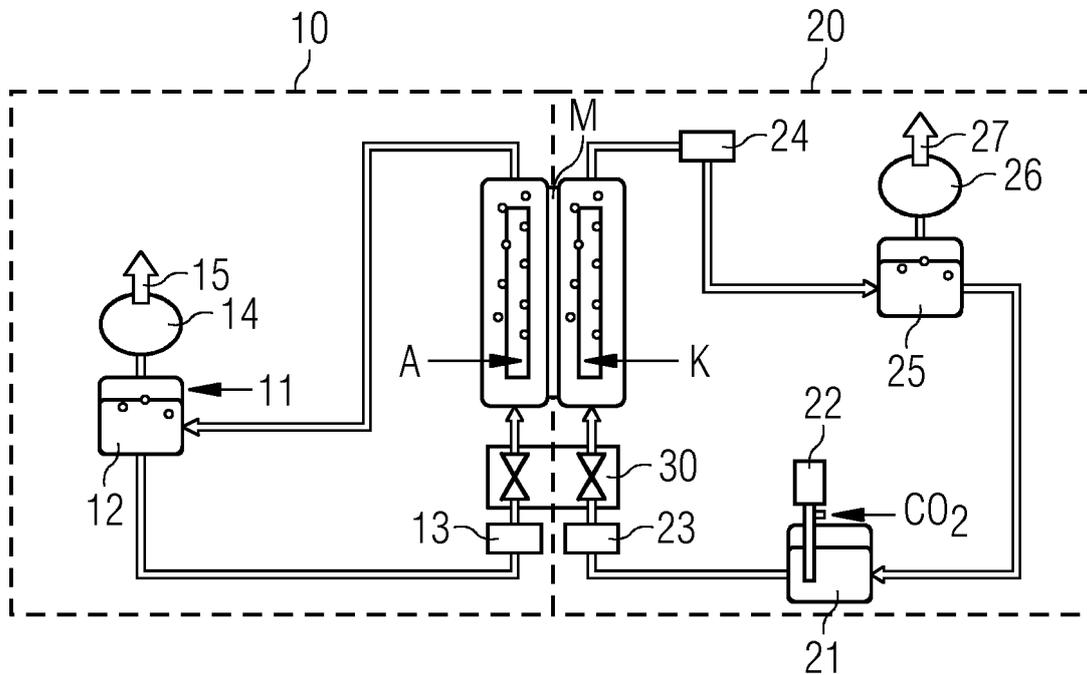


FIG 7

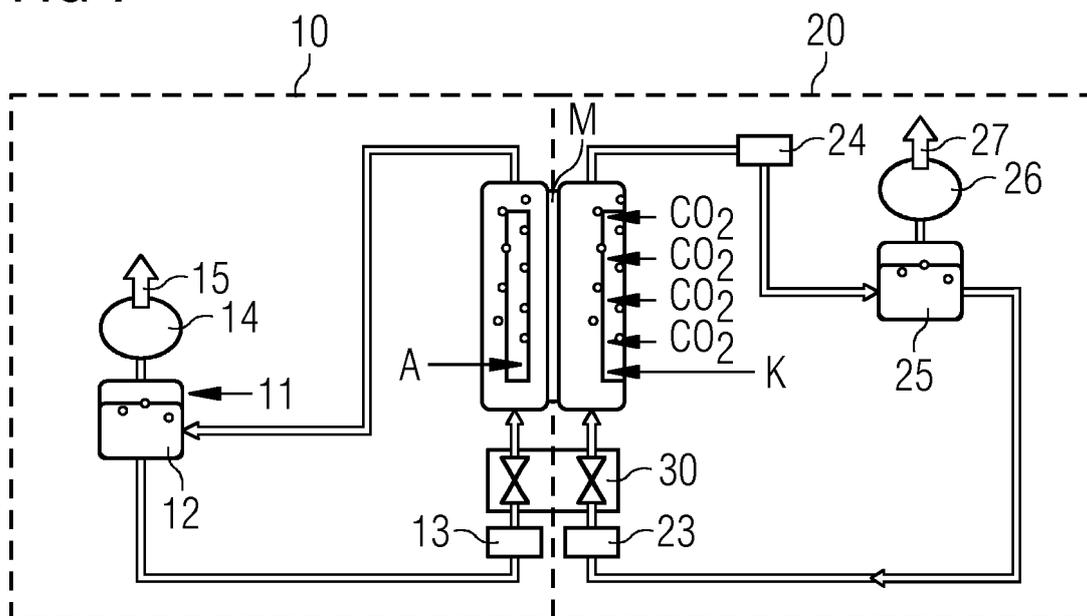


FIG 8

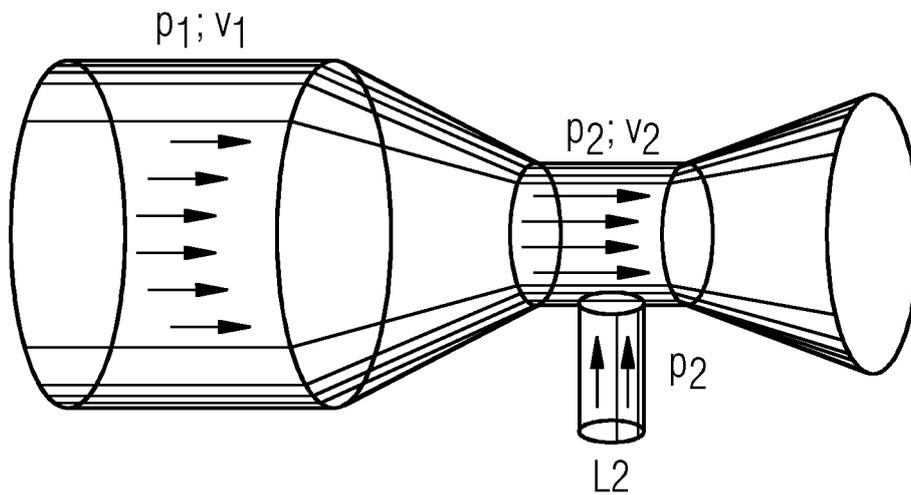


FIG 9

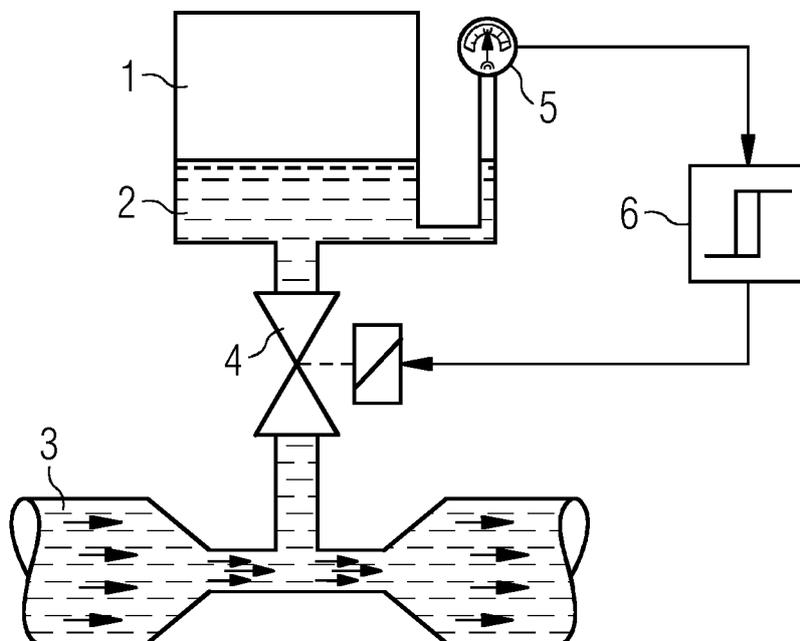


FIG 10

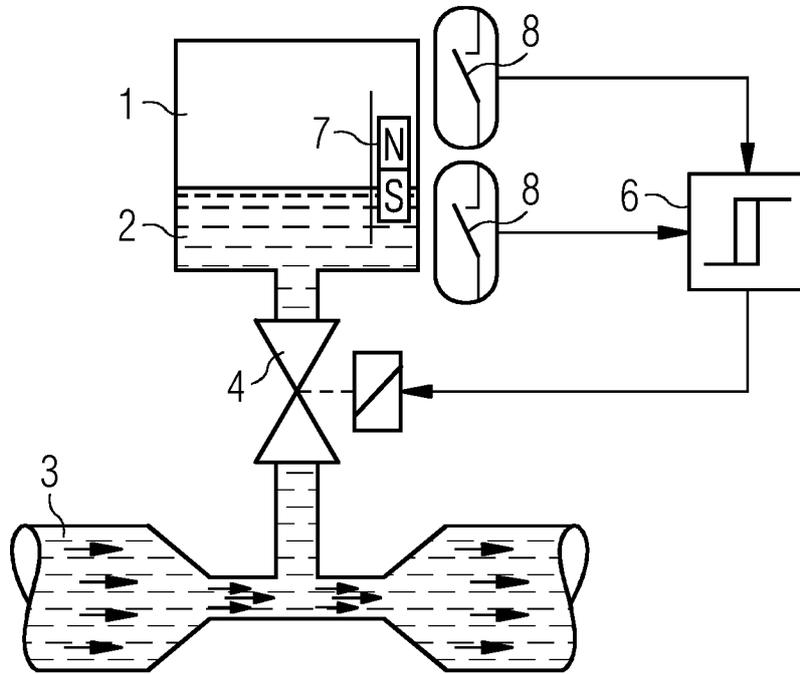


FIG 11

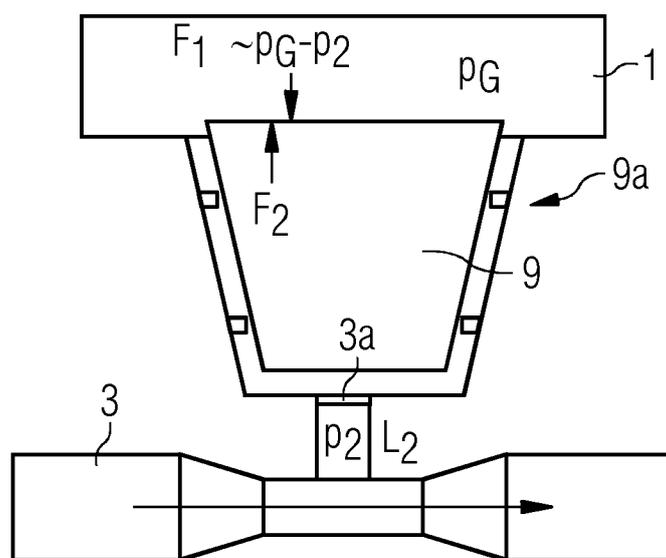


FIG 12

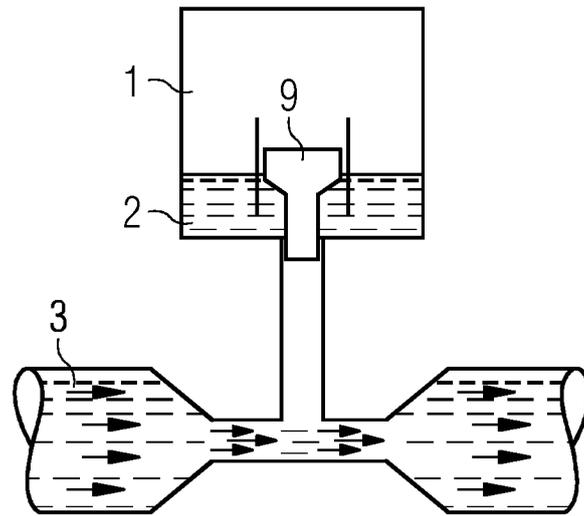


FIG 13

