



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 1 028 179 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
16.08.2000 Patentblatt 2000/33

(51) Int. Cl.⁷: **C25B 9/00, C25B 15/06**

(21) Anmeldenummer: **00102682.2**

(22) Anmeldetag: **09.02.2000**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **11.02.1999 DE 19905565**

(71) Anmelder:
**FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH
52425 Jülich (DE)**

(72) Erfinder:
• **Barthels, Heinz, Prof. Dr.
52399 Merzenich (DE)**
• **Groehn, Hans-Günter Dr.
52428 Jülich (DE)**
• **Mergel, Jürgen
52428 Jülich (DE)**
• **Westerhausen, Wolfgang
52457 Siersdorf (DE)**

(54) **Elektrolyseur mit Teilentleerung des Elektrolyten**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben eines Elektrolyseurs mit mehreren hintereinander geschalteten Elektrolysezellen. Die Elektrolysezellen werden über wenigstens einen Hauptkanal (1) und einen Versorgungskanal (2) mit einem Elektrolyten versorgt. Während Betriebspausen wird der Elektrolyt teilweise entleert, so daß der Elektrolyt in den Elektrolysezellen verbleibt und der Hauptkanal und/oder die Versorgungskanäle zumindest teilweise

entleert sind.

Parasitäre Ströme werden so minimiert und Leistungsverluste vermieden.

Vorteilhaft sind bei einem Elektrolyseur zur Durchführung des Verfahrens Elektrolytkanäle (1) zumindest teilweise oberhalb der Elektrolysezellen angeordnet.

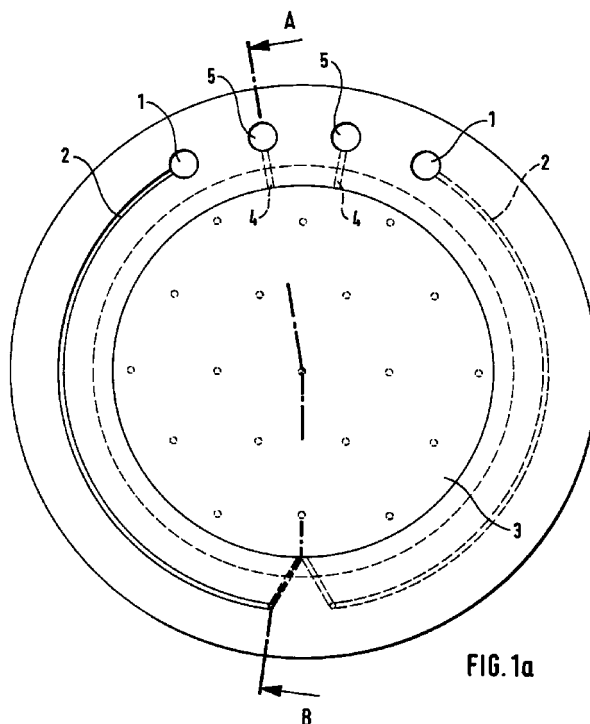


FIG. 1a

EP 1 028 179 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf einen Elektrolyseur.

[0002] Ein Elektrolyseur weist in der Regel eine Vielzahl von hintereinander geschalteten Elektrolysezellen (Zellen) auf, wie der Druckschrift DE 196 07 235 C1 zu entnehmen ist. Über einen oder mehrere Kanäle wird den Zellen ein Betriebsmittel (Elektrolyt) zugeführt. Von den Kanälen, im folgenden auch Hauptkanäle genannt, zweigen Leitungen ab, die im folgenden Versorgungsleitungen oder Versorgungskanäle genannt werden. Die Versorgungsleitungen führen zu den einzelnen Zellen bzw. zu den Elektrodenräumen.

[0003] Eine einzelne Zelle eines Elektrolyseurs besteht aus zwei Elektroden und einem dazwischen liegenden Diaphragma. Ein Raum, in dem sich eine Elektrode befindet, wird im folgenden Elektrodenraum genannt. Das Betriebsmittel, wie zum Beispiel Wasser, wird einem Elektrolyten zugegeben (regelmäßig: KOH), den Elektroden zugeführt und in seine Bestandteile (Produktgase) zerlegt. Insbesondere werden Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt. Die produzierten Gase werden zum Beispiel zunächst in Gasabscheider und von hier aus an einen Speicher für Wasserstoff (Wasserstofftank, Hydridspeicherelement) unter Anwendung von Druck weitergeleitet.

[0004] Zwischen den Elektroden eines Wasserelektrolyseurs, dessen Zellen über Kanalsysteme für den Elektrolyten sowie für die produzierten Gase verbunden sind, muß regelmäßig auch im Stillstand eine Potentialdifferenz aufrechterhalten werden, um eine Degradation der Elektrokatalysatoren auf den Elektroden zu vermeiden.

[0005] Aus der Druckschrift „Auslegung, Bau und Inbetriebnahme eines 26 kW - Wasserelektrolyseurs fortgeschrittener Technik für den Solarbetrieb, J. Mergel, H. Barthels, 9. Internationales Sonnenforum, Stuttgart, 28. Juni bis 1. Juli 1994" ist bekannt, zur Aufrechterhaltung einer solchen Potentialdifferenz eine Schutzspannung anzulegen, so daß auch beim Stillstand des Elektrolyseurs ein geringer Elektrolysestrom fließt. Bei einem mit Solarstrom betriebenen Elektrolyseur, dessen Betriebszeit durch das Strahlungsangebot der Sonne bestimmt wird, führt dies in der Praxis zu Energieverlusten von ca. 5%.

[0006] Aus der Druckschrift DE 196 37 656 A1 ist ein Elektrolyseur bekannt, bei dem während seines Stillstandes kein oder zumindest ein verminderter Energieverlust auftreten soll.

[0007] Zu diesem Zweck weist der Elektrolyseur Mittel zur Unterbrechung und Wiederherstellung der durch die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten bewirkten elektrischen Verbindung zwischen den Zellen des Elektrolyseurs auf. Als Mittel werden Schieber (Bolzen) oder Luftblasen, die in die verbindenden Kanäle eingeleitet werden und die die Elektrolytverbindungen unterbrechen, vorgeschlagen.

[0008] Durch Unterbrechung der vorgenannten elektrischen Verbindungen verringern sich Shuntströme oder erliegen bei vollständiger Unterbrechung völlig. Daher reicht eine verringerte Schutzspannung bei Stillstand des Elektrolyseurs aus, so daß Leistungsverluste vermieden werden. Im Idealfall kann das Anlegen einer Schutzspannung völlig entfallen.

[0009] Die vorgenannte Verringerung von Leistungsverlusten bezieht sich allerdings nur auf den Stillstand. Während des Betriebes fließen unverändert parasitäre Ströme, die den Wirkungsgrad herabsetzen.

[0010] Aus „M. Oppermann und R. Streicher, Fortschrittliche Wasserelektrolyse, Wasserstoffseminar, Würzburg 24.10.1995" ist bekannt, einen Elektrolyseur bei 30 bar zu betreiben. Nach Austritt der Gase aus dem Elektrolyseur werden die Gase weiter verdichtet und dem Speicher für Wasserstoff zugeführt. Die Firma Proton Energy Systems Inc., USA, hat angekündigt, Elektrolyseure zu bauen, die bei 140 bar Druck betrieben werden können.

[0011] Es ist Aufgabe der Erfindung, die Leistungsfähigkeit eines Elektrolyseurs weiter zu verbessern.

[0012] Die Aufgabe wird durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Hauptanspruchs sowie durch einen Elektrolyseur mit den Merkmalen des Nebenanspruchs gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0013] Verfahrensgemäß wird der im Elektrolyseur befindliche Elektrolyt für den Stillstand teilweise entleert, so daß der Elektrolyt in den Elektrolysezellen verbleibt und der Hauptkanal und / oder die Versorgungskanäle zumindest teilweise entleert sind. Unter Teilentleerung ist zu verstehen, daß ein Teil des Elektrolyten aus dem Elektrolyseur entfernt und insbesondere einem Vorratsbehälter zugeführt wird. Dieser Teil ist insbesondere so bemessen, daß der im Elektrolyseur befindliche Hauptkanal - insbesondere die Abschnitte zwischen abzweigenden Versorgungskanälen - frei vom Elektrolyten sind. Zuverlässig und einfach wird so die Aufgabe der Erfindung gelöst.

[0014] Beim Elektrolyseur zur einfachen Durchführung des Verfahrens ist wenigstens ein Hauptkanal und / oder ein Versorgungskanal zumindest zum Teil oberhalb der Elektrolysezellen angeordnet. Soweit ein Hauptkanal nur teilweise oberhalb von Elektrolysezellen angeordnet ist, sind die Abschnitte des Hauptkanals, die zwei Elektrolysezellen mittels Versorgungsleitungen miteinander verbinden, von der anspruchsgemäßen Anordnung betroffen.

[0015] Durch die anspruchsgemäße Anordnung soll durch eine teilweise Entleerung der Elektrolyt zwar in den einzelnen Elektrolysezellen verbleiben, die elektrische Verbindung zwischen den einzelnen Zellen jedoch unterbrochen worden sein. Die Unterbrechung wird durch Entleerung des Hauptkanals, von entsprechenden Abschnitten des Hauptkanals oder eines Abschnitts eines Versorgungskanals bewirkt. Dieses Ziel bzw. diese Wirkung läßt sich aufgrund der

anspruchsgemäßen Anordnung des Hauptkanals oder Versorgungskanals erreichen, da zunächst ein derartiger Kanal zumindest teilweise entleert wird, bevor die einzelnen Elektrolysezellen von der Entleerung betroffen sind.

[0016] In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des Elektrolyseurs münden die Versorgungsleitungen vorteilhaft seitlich, insbesondere von unten in die jeweilige Elektrolysezelle. Wesentlich ist bei dieser Ausgestaltung, daß die Versorgungsleitungen nicht auf dem kürzesten Weg einen Hauptkanal mit einer Elektrolysezelle verbinden. Der elektrische Widerstand, den ein über den Elektrolyten fließender elektrischer Strom überwinden muß, wird durch das Vorsehen vergleichsweise langer Versorgungsleitungen heraufgesetzt. Hierdurch wird das Fließen parasitärer Ströme auch während des Betriebes des Elektrolyseurs vermindert. Der Wirkungsgrad wird so im Vergleich zum eingangs genannten Stand der Technik verbessert.

[0017] Münden die Versorgungsleitungen von oben in Elektrolysezellen ein und entspricht die Länge einer solchen Versorgungsleitung der Länge, die erforderlich ist, um auf kürzestem Weg vom Hauptkanal seitlich oder unten in eine Elektrolysezelle einzumünden, so wird die gleiche Wirkung erzielt (Steigerung des elektrischen Widerstandes). Es handelt sich dann also um eine äquivalente Ausführungsform.

[0018] Um die Wirkung bezüglich des großen Widerstands herbeizuführen, ist es natürlich nicht erforderlich, den oder die Hauptkanäle zumindest abschnittsweise oberhalb der Elektrolysezellen anzuordnen. Wesentlich ist lediglich, daß Versorgungskanäle nicht auf kürzestem Weg zur Zelle geführt werden. Um die Verlängerung des Weges und die damit einhergehende gewünschte Vergrößerung des elektrischen Widerstandes herbeizuführen, genügt es, die Versorgungskanäle zunächst entlang von Elektrolysezellen zu führen, ehe sie in diese einmünden. Alternativ können Versorgungskanäle zum Beispiel in Form einer Schlangenlinie vorliegen, um den kürzten Weg (kürzeste Zuleitung) zu vermeiden. Es ist jedoch i. a. von Vorteil, Versorgungskanäle anspruchsgemäß oder in äquivalenter Weise auszugestalten, da die Durchmesser in der Regel kleiner als beim Hauptkanal sind und somit die gewünschte Wirkung (Vergrößerung des elektrischen Widerstands) mit Hilfe der Versorgungskanäle besonders einfach herbeigeführt werden kann.

[0019] In einer Ausgestaltung umfaßt die Vorrichtung einen Elektrolyseur, der bei Drücken oberhalb von 60 bar betrieben wird. Insbesondere werden Drücke oberhalb von 120 bar vorgesehen. Vorzugsweise werden 200 bar nicht überschritten.

[0020] Die Gase werden anschließend einem Speicher für Wasserstoff - also zum Beispiel einem Tank - zugeleitet.

[0021] Im Vergleich zum Stand der Technik wird also die Kompressionsarbeit nicht nach Austreten der Gase verrichtet, sondern restlos im Elektrolyseur vorge-

nommen. Durch die Verdichtung der Gase im Elektrolyseur werden die an den Elektroden entstehenden Gasblasen druckproportional kleiner. Die Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt an. Der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs erhöht sich auf diese Weise. Der gesteigerte Wirkungsgrad vermag die Kompressionsarbeit zu kompensieren, die verrichtet werden muß, um Gase effektiv in Tanks speichern zu können. Der erhöhte konstruktive Aufwand wird also wirtschaftlich dadurch gerechtfertigt, daß keine zusätzliche Energie für die Verdichtung der Gase erforderlich ist und Kompressoren entfallen. Das Verhältnis von technischem Aufwand zu gewonnenem Wirkungsgrad verschlechtert sich ab etwa 200 bar. Daher ist es bei sehr hohen Drücken nicht mehr sinnvoll, den Elektrolyseur bei solchen Drücken zu betreiben.

[0022] Eine konstruktive Ausgestaltung des Elektrolyseurs umfaßt ein Ventil, welches ab einem vorgegebenen Druck, also z. B. ab 60, vorzugsweise ab 120 bar öffnet. Der Elektrolyseur ist zum Beispiel in einem druckfesten Gehäuse untergebracht. Wird innerhalb des Elektrolyseurs der entsprechende Druck erreicht, so öffnet sich das Ventil automatisch, und die Gase strömen unter hohem Druck in den Tank über die angeschlossenen Leitungen.

[0023] Verfahrensgemäß wird der Elektrolyseur unter Druck gesetzt und die Gase ab 60 vorzugsweise ab 120 bar einem Tank zugeleitet. In einer Ausgestaltung des Verfahrens werden 200 bar nicht überschritten.

[0024] In einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung werden die Volumina der Gasabscheider sehr klein gehalten. Aufgrund der hohen Drücke beinhalten die Gasabscheider bei der vorliegenden Erfindung eine große Menge Gas. Um Verluste zu minimieren, ist es bei der vorliegenden Erfindung geboten, die Volumina entsprechend zu verkleinern. Ein kleines bzw. sehr kleines Volumen Gasvolumen im Gasabscheider im Sinne der Erfindung beträgt weniger als 0.1 % des stündlich produzierten Gasvolumens. Beim Stand der Technik werden Gasabscheider vorgesehen, die mindestens ein doppelt so großes Gasvolumen enthalten. Die Maßnahmen und Wirkungen, die sich auf die Ausgestaltungen des Betriebes bei hohem Druck beziehen, können unabhängig von den anderen genannten anspruchsgemäßen Maßnahmen und deren Wirkungen durchgeführt bzw. erzielt werden.

[0025] Die Figuren zeigen Ausführungsformen der Erfindung.

[0026] Figur 1 zeigt einen Längs- und einen Querschnitt durch einen Elektrolyseur. Dieser weist zwei Hauptkanäle 1 auf, über die der Elektrolyt in den Elektrolyseur gelangt. Von jedem Hauptkanal 1 zweigen Versorgungskanäle 2 ab. Die Hauptkanäle sind oberhalb einer Elektrolysezelle 3 angeordnet. Die Versorgungskanäle 2 münden von unten in die Elektrolysezelle 3 ein. In der Elektrolysezelle erzeugte Produktgase werden über Gas-Querkanäle 4 in Gas-

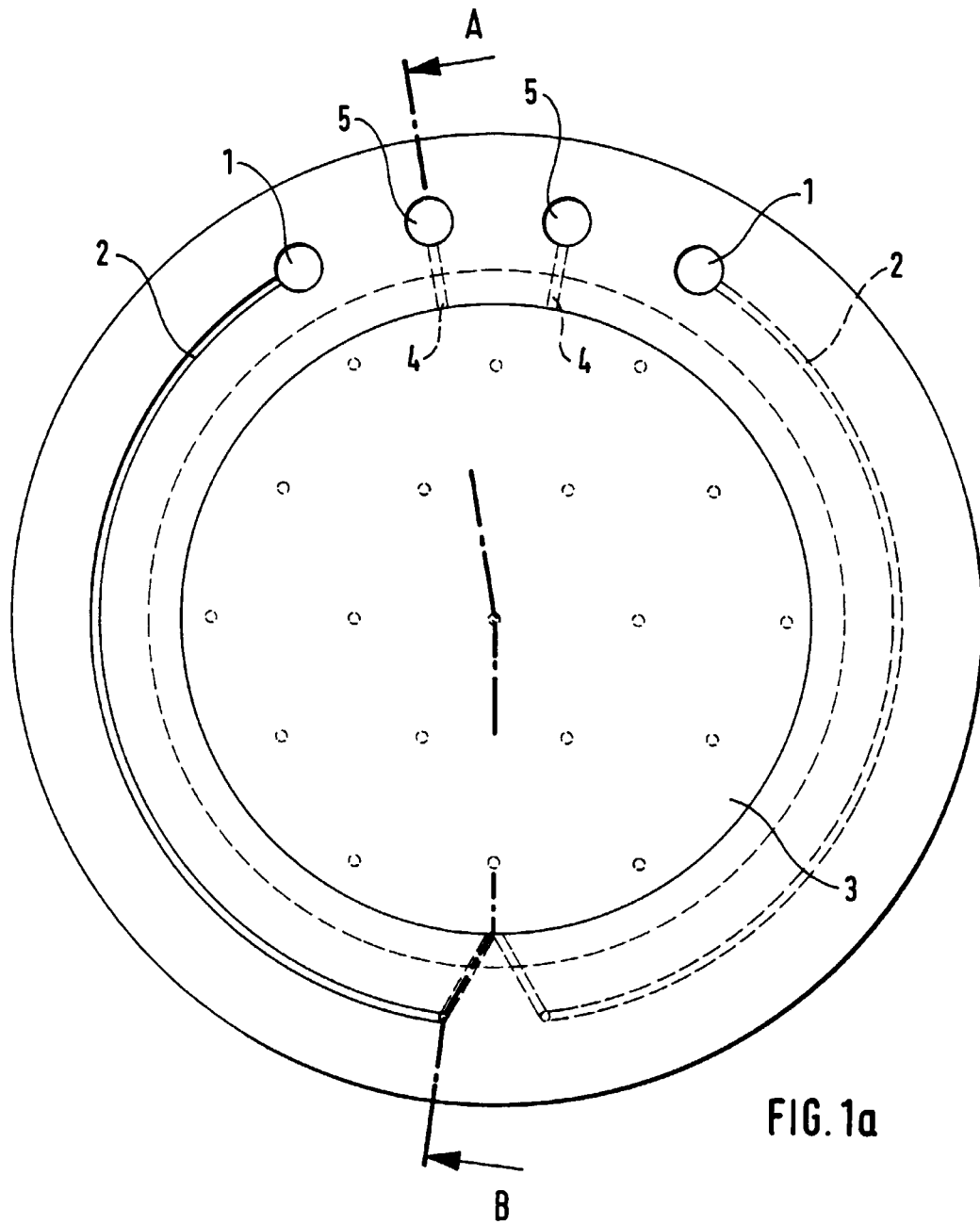
Längskanäle 5 geleitet. Über die GasLängskanäle werden die Gase aus dem Elektrolyseur herausgeführt. Sie werden insbesondere an Gasabscheider weitergeleitet. Von hier aus werden sie zum Beispiel in Tanks gefüllt.

[0027] In Figur 2 wird eine Anlage mit einem Elektrolyseur skizziert, mit der der Elektrolyseur teilweise entleert werden kann. Die Anlage umfaßt einen Vorratsbehälter E für den Elektrolyten, eine Inertgasversorgung I (Stickstoffversorgung) sowie diverse Ventile V. Die Hauptkanäle für die Elektrolytzuführung sind oberhalb der Elektrolysezellen angeordnet. Sie sind nach einer Teilentleerung frei von Elektrolyt. Der Inertgasdruck ist größer als die zur Überwindung der Höhendifferenz zwischen Elektrolyseur und Gasabscheider G1 und G2 erforderliche Druckdifferenz einzustellen. Zum Ablassen des Elektrolyten sind die Ventile VG1 und VG2 geschlossen, die Ventile VI 1, VI 2, VE 1 und VE 2 werden geöffnet. Durch Schwerkraft fließt der Elektrolyt in den Elektrolyt - Vorratsbehälter. Die Gasabscheider, die Gasführungen und Elektrolytleitungen werden entleert. Zum Füllen der Gasabscheider mit Elektrolyt für den Elektrolysebetrieb werden die Ventile VI 1 und VI 2 geschlossen und die Ventile VG 1 und VG 2 geöffnet. Unter dem Druck des Inertgases wird der Elektrolyt aus dem Vorratsbehälter in die Gasabscheider gedrückt. Bei Erreichen des vorgesehenen Füllstandes in den Gasabscheidern werden die Ventile VE 1 und VE 2 geschlossen.

[0028] In Betriebspausen wird durch die Teilentleerung des Elektrolyseurs der Stromfluß über den Elektrolyten von der Anode zur Kathode der Elektrolysezellen unterbunden. Dies verringert die zur Aufrechterhaltung der Elektrodenaktivität erforderliche Schutzenergie. Es wird nur soviel abgelassen, wie zur Herbeiführung der gewünschten Wirkung erforderlich ist. Der erforderliche Arbeits- und Zeitaufwand wird so minimiert.

Patentansprüche

1. Elektrolyseur mit mehreren hintereinander geschalteten Elektrolysezeilen, die über wenigstens einen Hauptkanal und einen Versorgungskanal mit einem Elektrolyten gespeist werden,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Hauptkanal und / oder der Versorgungskanal wenigstens abschnittsweise oberhalb der Elektrolysezellen angeordnet ist.
2. Elektrolyseur nach dem vorhergehenden Anspruch, bei dem ein Versorgungskanal seitlich oder von unten in eine Elektrolysezelle mündet.
3. Elektrolyseur nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, der so ausgelegt ist, daß er bei Drücken von 60 bis 200 bar betrieben werden kann, und der mit einem Speicher für Wasserstoff verbunden ist.
4. Elektrolyseur nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, mit einem Vorratsbehälter und Mitteln zur Teilentleerung und Zuführung von Elektrolyt aus dem Elektrolyseur zum Vorratsbehälter.
5. Elektrolyseur nach dem vorhergehenden Anspruch, mit Mitteln zur Zuführung von Elektrolyt aus dem Vorratsbehälter in den Elektrolyseur.
6. Elektrolyseur nach einem der vorhergehenden Vorrichtungsansprüche, mit Gasabscheidern, in die die produzierten Gase eingeleitet werden und mit einem Volumen eines Gasabscheiders, welches weniger als 0.1 % des stündlich produzierten oder produzierbaren und eingeleiteten oder einleitbaren Gasvolumens in den Gasabscheider beträgt.
7. verfahren zum Betreiben eines Elektrolyseurs nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet,
daß der Hauptkanal und / oder die Versorgungskanäle, insbesondere im Fall des Stillstandes des Elektrolyseurs, zumindest teilweise von Elektrolyt entleert werden, wobei jedoch der Elektrolyt in den Elektrolysezellen verbleibt.
8. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem der aus dem Hauptkanal und / oder dem Versorgungskanal entleerte Teil des Elektrolyten einem Vorratsbehälter zugeführt wird.



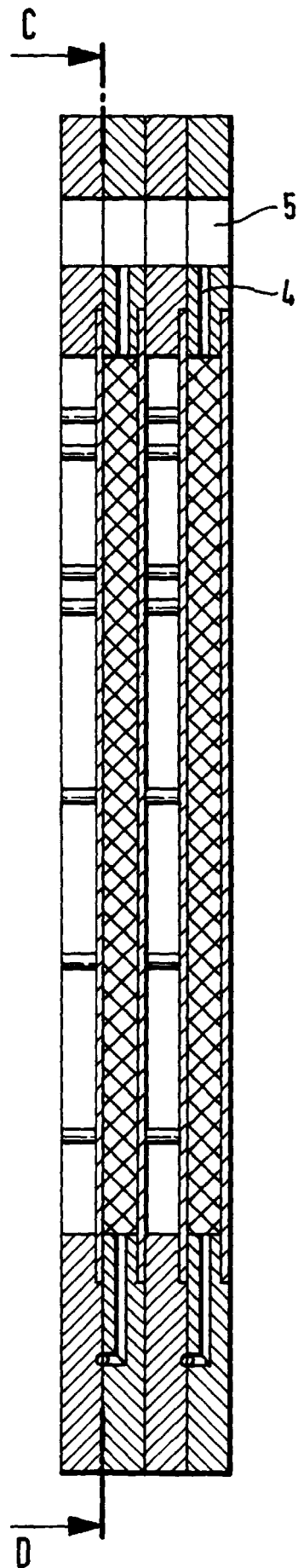
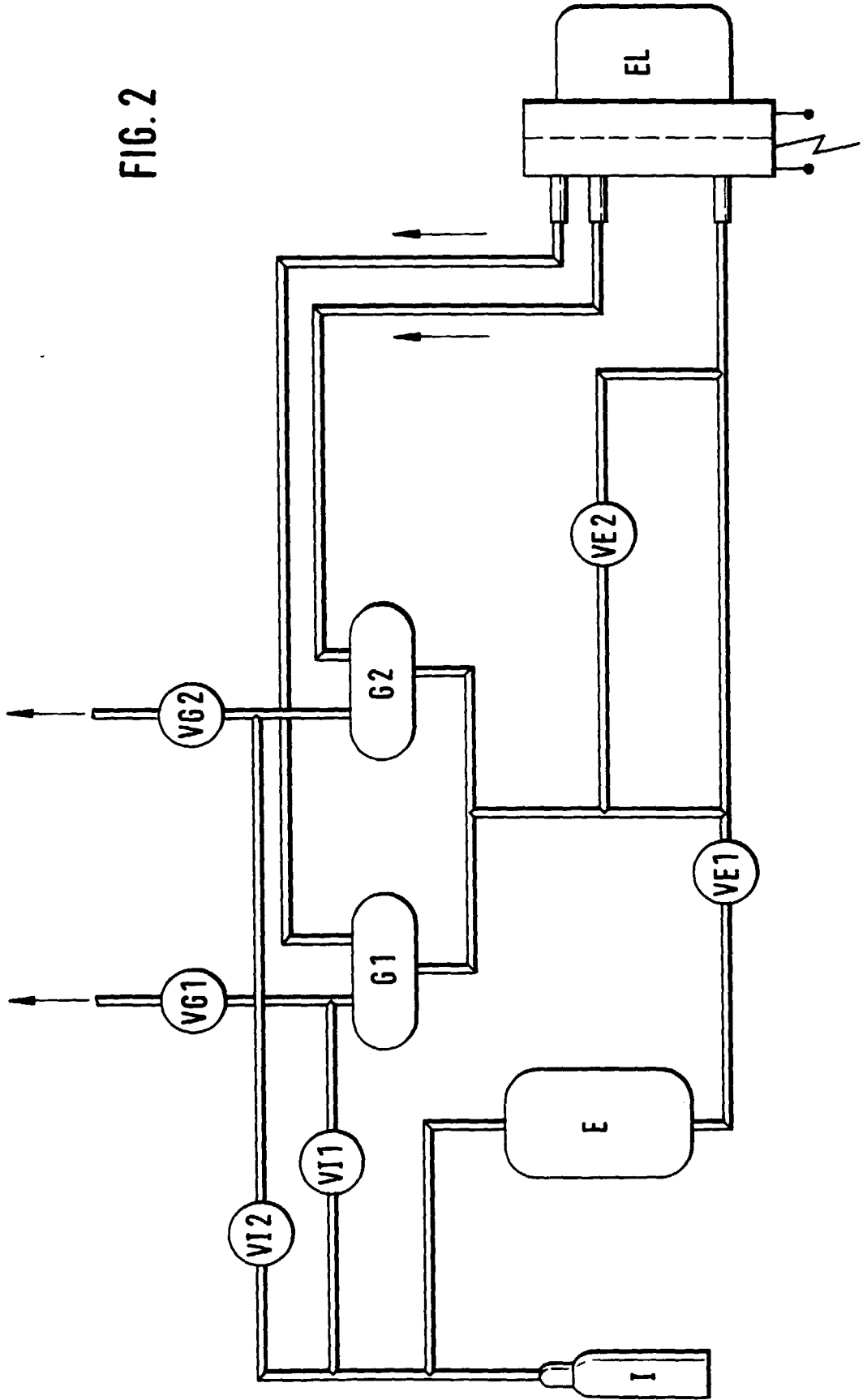


FIG.1b

FIG. 2





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 00 10 2682

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	CH 108 697 A (J. P. SCOTT) * Seite 2, rechte Spalte, Zeile 8 - Seite 3, linke Spalte, Zeile 11 * * Seite 5, rechte Spalte, Zeile 4 - Zeile 30 * * Abbildungen 1,8 * ---	1,2,7	C25B9/00 C25B15/06
A	US 5 795 450 A (KIYOSHI HIRAI) 18. August 1998 (1998-08-18) * Spalte 5, Zeile 1 - Zeile 28 * * Spalte 9 - Spalte 10; Ansprüche 1-3 * * Beispiel 2 * ---	1	
A	EP 0 212 240 A (METKON S.A.) 4. März 1987 (1987-03-04) * Seite 5, Zeile 17 - Seite 6, Zeile 12 * * Abbildung 2 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 6. Juni 2000	Prüfer Groseiller, P
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 00 10 2682

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

06-06-2000

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
CH 108697	A		KEINE		
US 5795450	A	18-08-1998	KEINE		
EP 212240	A	04-03-1987	CH	672142 A	31-10-1989
			AT	70093 T	15-12-1991
			DE	3682722 A	16-01-1992
			IN	167546 A	10-11-1990
			JP	62161974 A	17-07-1987
			US	4758322 A	19-07-1988

EPO FORM P0461

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