



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
01.11.2023 Patentblatt 2023/44

(21) Anmeldenummer: **22020192.5**

(22) Anmeldetag: **28.04.2022**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/04 ^(2021.01) **C25B 9/19** ^(2021.01)
C25B 15/021 ^(2021.01) **C25B 15/033** ^(2021.01)
C25B 15/08 ^(2006.01)

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 15/083; C25B 1/04; C25B 9/19;
C25B 15/021; C25B 15/033; C25B 15/08;
C25B 15/085; C25B 15/087

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(71) Anmelder: **Linde GmbH**
82049 Pullach (DE)

(72) Erfinder:
• **Taube, Carsten**
82049 Pullach (DE)

- **Göke, Volker**
82049 Pullach (DE)
- **Peschel, Andreas**
82049 Pullach (DE)
- **Miklos, David**
82049 Pullach (DE)
- **Eitzenberger, Katrin**
82049 Pullach (DE)
- **Hieckmann, Jörg**
82049 Pullach (DE)

(74) Vertreter: **Fischer, Werner**
Linde GmbH
Intellectual Property EMEA
Dr.-Carl-von-Linde-Straße 6-14
82049 Pullach (DE)

(54) **VERFAHREN ZUM BETREIBEN EINER ELEKTROLYSEANLAGE HINSICHTLICH DES WASSERMANAGEMENTS UND ELEKTROLYSEANLAGE**

(57) Die Erfindung betrifft Verfahren zum Betreiben einer Elektrolyseanlage (200), bei dem in Wasser als Einsatzmedium (a) mittels einer Ionenreduktionseinheit (120) Ionenanteile reduziert werden, wobei das Einsatzmedium (b) dann einer Elektrolyseeinheit (130) mit einer Protonen-Austausch-Membran (134) zugeführt wird, in

der das Einsatzmedium in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt wird, wobei das Einsatzmedium (d) auf einer Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) umgewälzt wird, und wobei ein Teil (n, o) des Einsatzmediums abgeführt wird. Die Erfindung betrifft auch eine entsprechende Anlage (200).

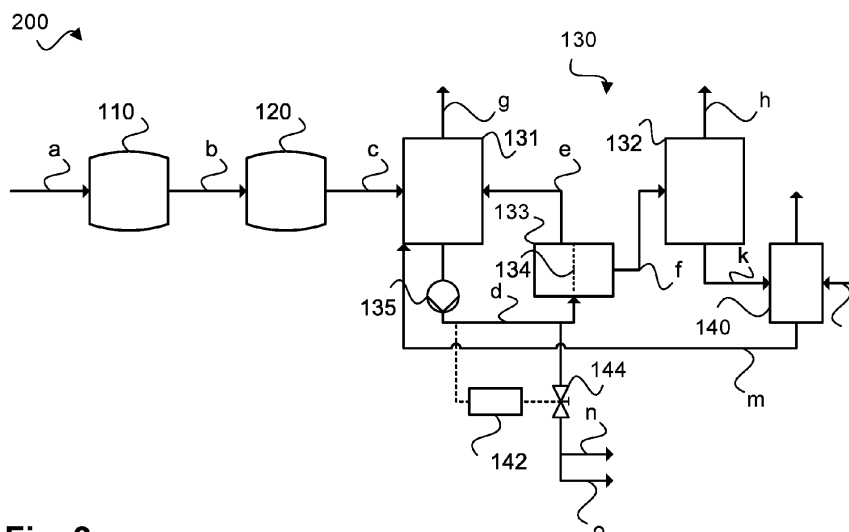


Fig. 2

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betreiben einer Elektrolyseanlage, dort insbesondere das Wassermanagement bzgl. der Ionenkonzentration, sowie eine solche Elektrolyseanlage, die z.B. zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser eingesetzt wird.

Stand der Technik

[0002] Zur Gewinnung von Wasserstoff kann die sog. Elektrolyse eingesetzt werden, bei der z.B. Wasser durch elektrische Energie in Sauerstoff und Wasserstoff aufgespalten wird. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Wasser-Elektrolyse, die beispielsweise als sog. Protonen-Austausch-Membran-Elektrolyse (PEM-Elektrolyse, "Proton Exchange Membrane"-Elektrolyse) durchgeführt werden kann, deren Grundlagen z.B. aus "Bessarabov et al: PEM electrolysis for Hydrogen production. CRC Press" bekannt sind.

[0003] Bei der Elektrolyse von Wasser können Ionen entstehen, die die elektrische Leitfähigkeit des Wassers und damit das Risiko von Kurzschlüssen erhöhen sowie die Lebensdauer der Elektrolyse-Zellen reduzieren. Die vorliegende Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, verbesserte Möglichkeiten zum Betreiben einer Elektrolyseanlage, insbesondere in Bezug auf das Wassermanagement, anzugeben.

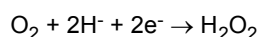
Offenbarung der Erfindung

[0004] Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zum Betreiben einer Elektrolyseanlage sowie eine Elektrolyseanlage mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche gelöst. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche sowie der nachfolgenden Beschreibung.

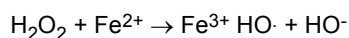
Vorteile der Erfindung

[0005] Elektrolyseanlagen dienen typischerweise dem Erzeugen oder Gewinnen von Wasserstoff mittels Elektrolyse. Zur Elektrolyse wird dabei Wasser, und zwar insbesondere demineralisiertes Wasser, als Einsatzmedium einer Elektrolyseeinheit mit einer Protonen-Austausch-Membran (PEM-Elektrolyse) zugeführt, in der das Einsatzmedium, also das Wasser, in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt (gespalten) wird (neben Wasserstoff wird also zugleich auch immer Sauerstoff gewonnen bzw. erzeugt).

[0006] Es hat sich gezeigt, dass in der PEM-Elektrolyse das eingesetzte Wasser korrosiv wirkt und z.B. Komponenten wie Eisen, Chrom, Nickel, Kobalt oder Molybdän aus Edelstahl-Komponenten herauslöst. An einem Platin-Katalysators, wie er häufig in den Kathoden von PEM-Elektrolyseeinheiten zum Einsatz kommt, können Protonen und Sauerstoff zu Wasserstoffperoxid reagieren:



[0007] Das entstehende Wasserstoffperoxid bildet hochreaktive Radikale ($\text{HO}^\cdot$). Diese Reaktion wird durch Eisenionen (Fe^{2+}) stark katalysiert und ist als die sog. Fenton-Reaktion bekannt:



[0008] $\text{HO}^\cdot$ -Radikale verstärken die Zersetzungsreaktionen an den als kationenleitende Festelektrolyte vorzugsweise eingesetzten fluoridierten Perfluorsulfonsäure-Membranen, was zur Freisetzung von Fluorid in das in der Elektrolyseeinheit eingesetzte Wasser führt, das in der Regel anodenseitig in einem Kreislauf umgewälzt wird, über die Membran aber auch auf die Kathodenseite gelangt.

[0009] Die Freisetzung von Kationen und Anionen in das demineralisierte Wasser erhöht die elektrische Leitfähigkeit des Wassers und damit das Risiko eines Kurzschlusses in der Elektrolyseeinheit bzw. der eigentlichen Elektrolysezelle. Außerdem können organische Kohlenstoffmoleküle aus polymeren Materialien (z.B. Wasserleitungsrohren) oder Zusätzen (z.B. Weichmacher, Farbstoffe, Stabilisatoren) in das demineralisierte Wasser gelangen. Oxidationsreaktionen mit Wasserstoffperoxid oder $\text{OH}^\cdot$ -Radikalen können große Moleküle in kleinere, ionische Moleküle zersetzen, die zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit des Wassers erhöhen.

[0010] Um das Risiko von Kurzschlüssen zu vermeiden, sollte die elektrische Leitfähigkeit des Wassers begrenzt werden, z.B. auf Werte unterhalb von $10 \mu\text{S}/\text{cm}$, bevorzugt unterhalb von $3 \mu\text{S}/\text{cm}$, weiter bevorzugt unterhalb von $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$.

[0011] Einer kontinuierlichen Aufkonzentrierung von Ionen kann z.B. durch die Verwendung einer sog. Mixed-Bed-Polisher-Ionen-Austauscheinheit (MBP) entgegengewirkt werden. Hierzu werden in dem der Elektrolyseeinheit als Ein-

satzmedium zugeführten sowie dem im Kreislauf umgewälzten Wasser Ionenanteile mittels einer solchen Ionenreduktionseinheit reduziert.

[0012] Wie sich herausgestellt hat, ist die Freisetzungsrates von Ionen wie z.B. Fluorid typischerweise in den ersten hundert bzw. mehreren hundert Stunden nach der Inbetriebnahme einer PEM-Elektrolyse relativ hoch, wird dann geringer und bleibt schließlich auf niedrigem Niveau. Die maximale Fluorid-Konzentration im umgewälzten Wasser bzw. dem Einsatzmedium darf höchstens 50 oder ggf. 100, möglicherweise auch bis 250 ppb betragen, um eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 1,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ zu erhalten.

[0013] Nähere Erläuterungen zur Freisetzung von Fluorid und dessen Messung finden sich z.B. in "P. Marocco et al.: Online measurements of fluoride ions in proton exchange membrane water electrolysis through ion chromatography. Journal of power sources, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229179>". Nähere Erläuterungen zum Effekt der Erosion der Membran durch Fluorid finden sich z.B. "S.A. Grigoriev et al: Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. Int Journal of Hydrogen Energy (2014). <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.043>". Weitere Erläuterungen sind zu finden in "S. Siracusano et al: Degradation issues of PEM electrolysis MEAs. Renewable Energy (2018). <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.024>" und "Frensch et al: Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission. Journal of Power Sources, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.076>".

[0014] In großen Anlagen zur Elektrolyse, insbesondere zur PEM-Elektrolyse, kann die Konzentration von Ionen wie z.B. Fluorid und damit die elektrische Leitfähigkeit kontrolliert werden, also auf die genannten Werten begrenzt werden, indem ein gewisser Anteil, z.B. bis zu 6%, des umgewälzten Einsatzmediums bzw. Wassers abgezweigt und mittels einer Ionenreduktionseinheit wie einer MBP gereinigt wird.

[0015] Damit muss die Ionenreduktionseinheit dafür ausgelegt sein, nicht nur das von außen zuzuführende Einsatzmedium (Wasser), das bei der Elektrolyse in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt wird, von Ionen zu reinigen, sondern auch den vom umgewälzten Einsatzmedium abgezweigten Anteil sowie ggf. das durch die Membran auf die Kathodenseite der Elektrolyseeinheit gelangte, dort gesammelte und in den Kreislauf zurückgeführte Wasser. Da die pro Zeiteinheit im Kreislauf umgewälzte Menge an Wasser meist sehr hoch ist, muss auch die Ionenreduktionseinheit sehr groß dimensioniert sein. So ist der Anteil von bis zu 6% des umgewälzten Einsatzmediums in der Regel um ein Vielfaches höher als die Menge des als Einsatzmedium zugeführten Wassers. Insbesondere das auf der Kathodenseite der Elektrolyseeinheit anfallende Wasser trägt, wie sich gezeigt hat, besonders stark zur Erhöhung der Konzentration von Ionen bei. Dies führt letztlich dazu, dass die Ionenreduktionseinheit (z.B. eine MBP) sehr groß bzw. sehr leistungsfähig ausgeführt werden muss, was mit hohen Kosten verbunden ist.

[0016] Vor diesem Hintergrund wird nun vorgeschlagen, dass ein Teil des Einsatzmediums aus dem Kreislauf abgeführt wird, insbesondere ein sog. Blown-Down durchgeführt wird, d.h. dieser Teil des Einsatzmediums wird zur Absatzung bzw. zum Zwecke der Absatzung abgeführt. Dieser Teil des Einsatzmediums wird dabei also insbesondere aus dem Wasserkreislauf der Elektrolyseeinheit geschleust. Dies führt zu einer deutlich geringeren Menge an Einsatzmedium bzw. Wasser, das durch die Ionenreduktionseinheit (z.B. MBP) geführt werden muss, sodass diese deutlich kleiner ausgelegt werden kann. Das abgeführte Wasser kann auf verschiedene Weise verwendet und/oder es können anderweitig Ionenanteile reduziert werden, sodass das Wasser wieder in den Kreislauf zurückgeführt werden kann. Wenn abgeführtes Wasser nicht wieder zurückgeführt wird, kann entsprechend mehr Einsatzmedium frisch zugeführt werden.

[0017] Vorzugsweise wird zumindest ein Teil des abgeführten Einsatzmediums dem umgewälzten Einsatzmedium entnommen. Die Menge des umgewälzten Einsatzmediums wird dadurch verringert, so dass auch weniger Einsatzmedium in die Ionenreduktionseinheit geleitet werden muss, die daher kleiner dimensioniert werden kann.

[0018] Vorteilhafterweise ist die pro Zeiteinheit frisch zuzuführende Menge an Einsatzmedium größer als die pro Zeiteinheit in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzte Menge an Einsatzmedium (ggf. zuzüglich anderer Verluste, die ansonsten auszugleichen sind). Überschüssiges, d.h. zugeführtes, aber nicht umgesetztes Einsatzmedium, insbesondere als Teil des umgewälzten Einsatzmediums, kann dann abgeführt werden; dieser Teil muss dann auch nicht mehr zurückgeführt werden. Das überschüssige Einsatzmedium kann z.B. zumindest teilweise als Abwasser abgeführt werden. Ebenso kann das überschüssige Einsatzmedium zumindest teilweise extern, beispielsweise als Kühlwasser, verwendet (bzw. wiederverwendet) werden. Aufgrund seiner Qualität kann das abgeführte Einsatzmedium problemlos an anderer Stelle als Prozesswasser verwendet werden.

[0019] Besonders zweckmäßig wird die pro Zeiteinheit abzuführende Menge des Einsatzmediums in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Einsatzmediums bestimmt. Hierzu kann an geeigneter Stelle in der Elektrolyseeinheit z.B. die Ionenkonzentration (z.B. gemeinsam oder separat für mehrere Arten von Ionen) bestimmt und/oder direkt die Leitfähigkeit gemessen werden. Je nach Höhe der aktuellen Leitfähigkeit kann dann mehr oder weniger (oder auch gar kein) Wasser abgeführt werden. Entsprechend wird dann auch mehr oder weniger Einsatzmedium frisch zugeführt.

[0020] Vorteilhafterweise werden von dem abgeführten Teil des umgewälzten Einsatzmediums zumindest teilweise mittels einer zweiten Ionenreduktionseinheit Ionenanteile reduziert, insbesondere selektiv (d.h. nur bestimmte Arten von Ionen wie Fluorid). Der so behandelte Teil des abgeführten Einsatzmediums wird danach zumindest teilweise der ersten

Ionenreduktionseinheit zugeführt. Die erste Ionenreduktionseinheit selbst kann dadurch kleiner dimensioniert sein, da es eine zweite, ggf. andersartige, Ionenreduktionseinheit gibt.

[0021] Wie erwähnt, kann eine erhebliche Menge an Wasser auf der Wasserstoff- bzw. Kathoden-Seite der Elektrolyseeinheit anfallen. Dieses Wasser (Sammelwasser) wird gesammelt und bevorzugt als Einsatzmedium zumindest teilweise direkt, d.h. ohne Behandlung in einer Ionenreduktionseinheit, der Sauerstoff- bzw. Anoden-Seite der Elektrolyseeinheit zugeführt.

[0022] Zweckmäßig wird das Sammelwasser von Wasserstoff befreit, bevor es zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit zugeführt wird. Dies kann z.B. durch Strippung mit Stickstoff erfolgen. Damit wird nicht nur der Anteil an Wasserstoff im Wasser reduziert, sondern auch der Explosionsschutz verbessert.

[0023] Vorteilhafterweise ist das Sammelwasser von dem Teil des umgewälzten Einsatzmediums umfasst der abgeführt wird. Bevor es zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit zugeführt wird, und insbesondere nachdem es von Wasserstoff befreit worden ist, können darin mittels einer dritten Ionenreduktionseinheit Ionenanteile reduziert werden, insbesondere selektiv (d.h. nur bestimmte Arten von Ionen wie Fluorid). Es kann also z.B. ein Anionen-Tauscher zum Einsatz kommen; es ist z.B. eine selektive Fluoridentfernung möglich (dies kann sowohl regenerativ als auch nicht nichtregenerativ erfolgen).

[0024] Zweckmäßig ist es auch, wenn der Teil des umgewälzten Einsatzmediums, der abgeführt wird, der dritten Ionenreduktionseinheit zugeführt wird, z.B. als sog. Rückspülwasser.

[0025] Besonders bevorzugt ist es, wenn die dritte Ionenreduktionseinheit nur in wenigstens einer vorbestimmten Phase der Elektrolyse, insbesondere dem Anfahren oder der Inbetriebnahme (der Anlage), verwendet wird. Damit kann dem Effekt Rechnung getragen werden, dass die Ionenkonzentration bei der Inbetriebnahme der Anlage typischerweise höher ist als im Normalbetrieb, während dem die dritte Ionenreduktionseinheit nicht mehr benötigt wird. Ebenso kann die dritte Ionenreduktionseinheit aber auch in anderen Betriebsphasen zu- oder abgeschaltet werden (entsprechend müssen auch die Wasserströme ggf. nicht darüber geführt werden). Wenn also die dritte Ionenreduktionseinheit nicht verwendet wird, kann das als Sammelwasser entnommene Einsatzmedium, insbesondere nachdem es von Wasserstoff befreit worden ist, direkt zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit zugeführt werden.

[0026] Die Erfindung betrifft außerdem eine Elektrolyseanlage zur Gewinnung von Wasserstoff aus Wasser, die zur Durchführung eines oben beschriebenen Verfahrens eingerichtet ist.

[0027] Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert, welche Anlagen gemäß bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung zeigen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

[0028]

Figur 1 zeigt schematisch eine Anlage zur Gewinnung von Wasserstoff mittels Elektrolyse nach dem Stand der Technik.

Figur 2 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Ausführungsform.

Figur 3 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform.

Figur 4 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform.

Figur 5 zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

[0029] In Figur 1 ist schematisch eine Anlage bzw. Elektrolyseanlage 100 dargestellt, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt ist, an der der Hintergrund der Erfindung näher erläutert werden soll.

[0030] Die Anlage 100 weist einen Tank oder Speichertank 110 für zuzuführendes Wasser als Einsatzmedium auf. Von extern kann neues Wasser (sog. Make-Up-Wasser) a zugeführt werden. Aus dem Tank 110 kann das Wasser dann als Strom b einer Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt werden, in der der Ionenanteil des Wassers reduziert wird. Bei der Ionenreduktionseinheit kann es sich insbesondere um eine sog. Mixed-Bed-Polisher-Ionen-Austauscheinheit (MBP) handeln. Ebenso kommt aber z.B. ein Adsorber oder eine sog. RO-CDI-Einheit (RO steht für "Reverse Osmosis", CDI

steht für "Capacitive Deionization") in Betracht.

[0031] Weiterhin weist die Anlage 100 eine Elektrolyseeinheit 130 auf, die wiederum einen Sauerstoff-Wasser-Separator 131 (auf der Sauerstoff-Seite), eine eigentliche Elektrolysezelle 133 mit einer Protonen-Austausch-Membran 134, sowie einen Wasserstoff-Wasser-Separator 132 (auf der Wasserstoff-Seite) aufweist. Wasser bzw. Einsatzmedium, vgl. Strom c, wird aus der Ionenreduktionseinheit 120 entnommen und über den Sauerstoff-Wasser-Separator 131 der Elektrolyseeinheit 130 zugeführt. Von dort wird das Wasser, vgl. Strom d, mittels einer Pumpe 135 der Sauerstoff-Seite der Elektrolysezelle 133 zugeführt.

[0032] Durch Anlegen von elektrischer Spannung bzw. Strom an die Elektrolysezelle 133 wird das Wasser in Sauerstoff und Wasserstoff aufgespalten. Zusammen mit Wasser sammelt sich der Sauerstoff e im Sauerstoff-Wasser-Separator 131, wo Sauerstoff g abgetrennt und abgeführt wird. Der Wasserstoff f sammelt sich ebenfalls zusammen mit Wasser im Wasserstoff-Wasser-Separator 132, wo Wasserstoff h abgetrennt und abgeführt wird. Sowohl der Wasserstoff h als auch der Sauerstoff g können je nach gewünschter Verwendung z.B. gespeichert als auch direkt weiterverwendet werden.

[0033] Das Wasser (Sammelwasser) in dem Wasserstoff-Wasser-Separator 132 wird über Leitung k wieder in den Tank 110 zurückgeführt, von wo es zur Reduzierung seines Ionenanteils der Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt wird. Die Menge an Wasser pro Zeiteinheit (Volumenstrom) ist damit für den Strom b größer als für den Strom a.

[0034] Über die Leitungen d und e sowie den Sauerstoff-Wasser-Separator 131 läuft Wasser um, d.h. es wird Einsatzmedium umgewälzt. Dies dient dem ordentlichen Betrieb der Elektrolysezelle 133. Neben dem neu bzw. frisch zugeführten Wasser a sowie dem Sammelwasser k wird mit Hilfe der Pumpe 22 auch ein Teil i des umgewälzten Einsatzmediums zur Reduzierung der Ionenanteile in die Ionenreduktionseinheit 120 geleitet.

[0035] Die Menge pro Zeit bzw. der Volumenstrom an Wasser, den die Ionenreduktionseinheit 120 bewältigen muss, ist damit die Summe der Mengen pro Zeit bzw. der Volumenströme der Ströme a, k und i, die zusammen dem Strom c entsprechen.

[0036] Ein beispielhafter Volumenstrom für Strom a (Make-Up-Wasser) ist $4,2 \text{ m}^3/\text{h}$, derjenige für den Strom d (und damit des umgewälzten Wassers) ist $1590 \text{ m}^3/\text{h}$, und derjenige für den Strom k ist $23,2 \text{ m}^3/\text{h}$. Um den Ionenanteil insgesamt ausreichend zu reduzieren, kann z.B. 6% von Strom d als Strom i abgezweigt werden, was einem Volumenstrom von $94,4 \text{ m}^3/\text{h}$ entspricht. Die Ionenreduktionseinheit 120 muss also einen Volumenstrom von $122,8 \text{ m}^3/\text{h}$ bewältigen.

[0037] Nachfolgend sollen Möglichkeiten beschrieben werden, wie die Ionenreduktionseinheit 120 kleiner dimensioniert werden kann. Um einen Vergleich ziehen zu können, soll dabei auch wieder auf die hier genannten beispielhaften Volumenströme zurückgegriffen werden.

[0038] In Figur 2 ist schematisch eine Anlage 200 zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Die Anlage 200 entspricht in weiten Teilen der Anlage 100 aus Figur 1, sodass nur andere bzw. zusätzliche Komponenten sowie andere oder zusätzliche Ströme an Wasser bzw. Einsatzmedium oder sonstigem explizit erläutert werden sollen. Im Übrigen sei auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung verwiesen.

[0039] In der Anlage 200 wird kein Teil des umgewälzten Einsatzmediums d abgezweigt und der Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt. Das Sammelwasser k aus dem Wasserstoff-Wasser-Separator 132 wird auch nicht dem Tank 110 zugeführt, sondern es wird zunächst in einer Stripper-Einheit bzw. einem Stripper 140 mit einem Stripppgas I - etwa Stickstoff - behandelt, um enthaltenen Wasserstoff zu entfernen. Anschließend wird das auf diese Weise gereinigte Einsatzmedium bzw. Wasser m ohne weitere Behandlung dem Sauerstoff-Wasser-Separator 131 zugeführt.

[0040] Weiterhin wird von dem umgewälzten Einsatzmedium d ein Teil über die Leitungen n und o als sog. Blow-Down (zur Absalzung) abgezweigt. So kann es sich bei dem Strom n z.B. um Abwasser handeln, bei dem Strom o hingegen um Wasser, das anderweitig, z.B. zu Kühlzwecken, verwendet wird, insbesondere auch außerhalb der Anlage 200. Je nach den Umständen können nur der Strom n oder nur der Strom o oder beide mit geeigneten Anteilen verwendet werden.

[0041] Weiterhin ist vorgesehen, dass die Menge pro Zeiteinheit (bzw. Volumenstrom), die vom umgewälzten Einsatzmedium d als Ströme n und/oder o abgeführt werden, von der elektrischen Leitfähigkeit des umgewälzten Einsatzmediums d abhängt. Hierzu ist eine Mess- und Steuereinrichtung 142 vorgesehen, mittels welcher z.B. die elektrische Leitfähigkeit im Strom d gemessen und ein Ventil 144 angesteuert wird, um den Volumenstrom an abgeführtem Wasser in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu regeln.

[0042] Je nachdem, wie viel Wasser abgeführt wird, muss entsprechend neues Wasser zugeführt werden, d.h. der Volumenstrom des Stroms a ist dann höher als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Wenn z.B. $3,6 \text{ m}^3/\text{h}$ Wasser abgeführt werden, müssen entsprechend $7,8 \text{ m}^3/\text{h}$ neu zugeführt werden; dies ist auch diejenige Menge pro Zeiteinheit, die die Ionenreduktionseinheit 120 bewältigen muss. Dieser Wert ist bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Damit wird z.B. eine Fluorid-Konzentration in der Anlage von $\leq 100 \text{ ppb}$ erreicht.

[0043] Wenn z.B. $7,2 \text{ m}^3/\text{h}$ Wasser abgeführt werden, müssen entsprechend $11,4 \text{ m}^3/\text{h}$ neu zugeführt werden; dies ist auch diejenige Menge pro Zeiteinheit, die die Ionenreduktionseinheit 120 bewältigen muss. Dieser Wert ist immer noch bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Damit wird z.B. eine Fluorid-Konzentration in der Anlage von $\leq 50 \text{ ppb}$ (weniger oder gleich 50 ppb) erreicht.

[0044] In Figur 3 ist schematisch eine Anlage 300 zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer

weiteren bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Die Anlage 300 entspricht in weiten Teilen der Anlage 100 aus Figur 1, sodass nur andere bzw. zusätzliche Komponenten sowie andere oder zusätzliche Ströme an Wasser bzw. Einsatzmedium oder sonstigem explizit erläutert werden sollen. Im Übrigen sei auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung verwiesen.

[0045] In der Anlage 300 wird kein Teil des umgewälzten Einsatzmediums d abgezweigt und der Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt. Das Sammelwasser k aus dem Wasserstoff-Wasser-Separator 132 wird auch nicht dem Tank 110 zugeführt, sondern es wird zunächst in einer Stripper-Einheit bzw. einem Stripper 140 mit einem Strippgas l - etwa Stickstoff - behandelt, um enthaltenen Wasserstoff zu entfernen. Anschließend wird das auf diese Weise gereinigte Einsatzmedium bzw. Wasser m ohne weitere Behandlung dem Sauerstoff-Wasser-Separator 131 zugeführt.

[0046] Weiterhin wird von dem umgewälzten Einsatzmedium d ein Teil über die Leitungen p und q einer zweiten Ionenreduktionseinheit 150 zugeführt, um Ionen zu entfernen, d.h. Ionenanteile zu reduzieren; dies kann insbesondere selektiv z.B. für das besonders relevante Fluorid erfolgen. Außerdem kann z.B. aus einem Speicher 152 NaOH r zugeführt werden, das zur Regeneration des Anionentauschermaterials dient. Für den Fall, dass hier auch ein MBP eingesetzt wird (Anionen- und Kationen-Tausch) kann (zusätzlich) auch HCl als Regenerierchemikalie verwendet werden. Etwaiges Abwasser s kann aus der zweiten Ionenreduktionseinheit 150 abgeführt und z.B. anderweitig verwendet werden, während das Wasser t mit reduziertem Ionenanteil der Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt wird.

[0047] Weiterhin ist vorgesehen, dass die Menge pro Zeiteinheit (Volumenstrom), die vom umgewälzten Einsatzmedium d als Strom p abgeführt wird, von der elektrischen Leitfähigkeit des umgewälzten Einsatzmediums d abhängt. Hierzu ist eine Mess- und Steuereinrichtung 142 vorgesehen, mittels welcher z.B. die elektrische Leitfähigkeit und/oder die (entgaste) Kationenleitfähigkeit im Strom d gemessen und ein Ventil 144 angesteuert wird, um den Volumenstrom an abgeführtem Wasser in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit zu regeln. Je nach Situation können auch nur der Strom p, nur der Strom q oder eben beide abgeführt werden.

[0048] Je nachdem, wie viel Wasser in die zweite Ionenreduktionseinheit 150 abgeführt wird, muss die Ionenreduktionseinheit 120 entsprechend mehr Volumenstrom bewältigen. Wenn z.B. 3,64 m³/h Wasser abgeführt werden, müssen entsprechend 7,84 m³/h in der Ionenreduktionseinheit 120 bewältigt werden. Dieser Wert ist bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Damit wird z.B. eine Fluorid-Konzentration in der Anlage von ≤ 100 ppb erreicht.

[0049] Wenn z.B. 7,35 m³/h Wasser abgeführt werden, müssen entsprechend 11,55 m³/h in der Ionenreduktionseinheit 120 bewältigt werden. Dieser Wert ist immer noch bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Damit wird z.B. eine Fluorid-Konzentration in der Anlage von ≤ 50 ppb erreicht.

[0050] In Figur 4 ist schematisch eine Anlage 400 zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Die Anlage 400 entspricht in weiten Teilen der Anlage 100 aus Figur 1, sodass nur andere bzw. zusätzliche Komponenten sowie andere oder zusätzliche Ströme an Wasser bzw. Einsatzmedium oder sonstigem explizit erläutert werden sollen. Im Übrigen sei auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung verwiesen.

[0051] In der Anlage 400 wird zwar Teil des umgewälzten Einsatzmediums d abgezweigt und über Leitung i der Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt, allerdings kann dieser Teil (im Sinne eines Volumenstroms) geringer sein als bei der Anlage 100 gemäß Figur 1. Das Sammelwasser k aus dem Wasserstoff-Wasser-Separator 132 wird nicht dem Tank 110 zugeführt, sondern es wird zunächst in einer Stripper-Einheit bzw. einem Stripper 140 mit einem Strippgas l - etwa Stickstoff - behandelt, um enthaltenen Wasserstoff zu entfernen. Anschließend wird das auf diese Weise gereinigte Einsatzmedium bzw. Wasser m einer dritten Ionenreduktionseinheit 160 zugeführt. Außerdem wird ein Teil q des umgewälzten Einsatzmediums d ebenfalls zur Behandlung in die dritte Ionenreduktionseinheit 160 geleitet.

[0052] In der Ionenreduktionseinheit 160 werden aus den Wasserströmen m und q Ionen entfernt, d.h. Ionenanteile werden reduziert; dies kann insbesondere selektiv z.B. für das besonders relevante Fluorid erfolgen. Außerdem kann z.B. aus einem Speicher 162 NaOH r, zugeführt werden, ggf. auch HCl wie für die Anlage 300 beschrieben. Etwaiges Abwasser s kann aus der Ionenreduktionseinheit 160 abgeführt und z.B. anderweitig verwendet werden, während das Wasser v direkt dem Sauerstoff-Wasser-Separator 131 zugeführt wird.

[0053] Wenn z.B. 31,8 m³/h Wasser aus dem umgewälzten Einsatzmedium d abgezweigt werden, vgl. Strom i, müssen entsprechend 36 m³/h in der dritten Ionenreduktionseinheit 120 bewältigt werden. Dieser Wert ist bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Wasser, das in die Ionenreduktionseinheit 160 abgeführt wird, z.B. 23,2 m³/h, muss die Ionenreduktionseinheit 120 hier hingegen nicht bewältigen.

[0054] Es sei erwähnt, dass die zweite Ionenreduktionseinheit 150 der Anlage 300 und die dritte Ionenreduktionseinheit 160 der Anlage 400 funktionsgleich sein können.

[0055] In Figur 5 ist schematisch eine Anlage 500 zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform dargestellt. Die Anlage 500 entspricht in weiten Teilen der Anlage 100 aus Figur 1, sodass nur andere bzw. zusätzliche Komponenten sowie andere oder zusätzliche Ströme an Wasser bzw. Einsatzmedium oder sonstigem explizit erläutert werden sollen. Im Übrigen sei auf die Figur 1 und die zugehörige Beschreibung verwiesen.

[0056] In der Anlage 500 wird zwar Teil des umgewälzten Einsatzmediums d abgezweigt und über Leitung i der

Ionenreduktionseinheit 120 zugeführt, allerdings kann dieser Teil (im Sinne eines Volumenstroms) geringer sein als bei der Anlage 100 gemäß Figur 1. Das gesammelte Wasser, vgl. Strom k, aus dem Wasserstoff-Wasser-Separator 132 wird nicht dem Tank 110 zugeführt, sondern es wird zunächst in einer Stripper-Einheit bzw. einem Stripper 140 mit einem Strippgas I - etwa Stickstoff - behandelt, um enthaltenen Wasserstoff zu entfernen. Anschließend wird das auf

diese Weise gereinigte Einsatzmedium bzw. Wasser m einer vierten Ionenreduktionseinheit 170 zugeführt.
[0057] In der vierten Ionenreduktionseinheit 170 werden vom Wasser aus dem Strom m Ionen entfernt, d.h. Ionenanteile werden reduziert; dies kann insbesondere selektiv z.B. für das besonders relevante Fluorid erfolgen. Das Wasser v mit reduziertem Ionenanteil wird dann direkt dem Sauerstoff-Wasser-Separator 131 zugeführt.

[0058] Wenn z.B. 31,8 m³/h Wasser aus dem umgewälzten Einsatzmedium d über Leitung i abgezweigt werden, müssen entsprechend 36 m³/h in der Ionenreduktionseinheit 120 bewältigt werden. Dieser Wert ist bedeutend geringer als im Beispiel der Figur 1 bzw. Anlage 100. Wasser, das in die vierte Ionenreduktionseinheit 170 abgeführt wird, z.B. 23,2 m³/h, muss die Ionenreduktionseinheit 120 hier hingegen nicht bewältigen.

[0059] Das Funktionsprinzip der Anlage 500 entspricht damit im Grunde demjenigen der Anlage 400, jedenfalls in Bezug auf das auf der Kathodenseite gesammelte Wasser k bzw. m. Eine Besonderheit bei der Anlage 500 ist allerdings, dass die vierte Ionenreduktionseinheit 170 mobil ist und z.B. nur für die Inbetriebnahme der Anlage 500 verwendet wird. Nach einer Betriebszeit von hundert oder wenigen hundert Stunden wird sie nicht mehr benötigt. Wie erwähnt, ist dann nämlich der Ionenanteil im Wasser ohnehin nicht mehr so hoch. Dieses Prinzip, eine weitere Ionenreduktionseinheit 170 zur primären Ionenreduktionseinheit 120 nur zeitweise zu verwenden, kann auch auf die anderen Anlagen 300 und 400 übertragen werden, wo es die Ionenreduktionseinheiten 150 und 160 betrifft.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betreiben einer Elektrolyseanlage (200, 300, 400, 500), bei dem in Wasser als Einsatzmedium (a) mittels einer Ionenreduktionseinheit (120) Ionenanteile reduziert werden, wobei das so behandelte Einsatzmedium (b) einer Elektrolyseeinheit (130) mit einer Protonen-Austausch-Membran (134) zugeführt wird, in der das Einsatzmedium in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzt wird,

wobei das Einsatzmedium (d) auf der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) umgewälzt wird, und wobei ein Teil (n, o, p, q, k) des Einsatzmediums zum Zwecke der Absalzung abgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei zumindest ein Teil des Einsatzmediums, der abgeführt wird, aus dem umgewälzten Einsatzmedium (d) abgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die pro Zeiteinheit abgeführte Menge des Einsatzmediums, in Abhängigkeit von einer Leitfähigkeit des Einsatzmediums bestimmt wird.

4. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei eine pro Zeiteinheit zuführende Menge an Einsatzmedium (a) größer ist als eine pro Zeiteinheit in Wasserstoff und Sauerstoff umgesetzte Menge an Einsatzmedium, und wobei überschüssiges Einsatzmedium, insbesondere als der Teil des umgewälzten Einsatzmediums abgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der abgeführte Teil des Einsatzmediums zumindest teilweise als Abwasser (o) abgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, wobei der abgeführte Teil des Einsatzmediums zumindest teilweise extern als Kühlwasser (o) verwendet wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei von dem abgeführten Teil des umgewälzten Einsatzmediums zumindest teilweise mittels einer zweiten Ionenreduktionseinheit (150) Ionenanteile reduziert werden, insbesondere selektiv, und wobei der abgeführte Teil (u) danach zumindest teilweise der Ionenreduktionseinheit (120) zugeführt wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei Sammelwasser (m) auf der Wasserstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) als Einsatzmedium zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) zugeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei das als Sammelwasser (m) entnommene Einsatzmedium, bevor es zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) zugeführt wird, von Wasserstoff befreit wird.

- 5
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, wobei das als Sammelwasser (m) entnommene Einsatzmedium von dem Teil des Einsatzmediums, der abgeführt wird, umfasst ist, und wobei darin, bevor es zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) zugeführt wird, und insbesondere nachdem es von Wasserstoff befreit worden ist, mittels einer weiteren Ionenreduktionseinheit (160, 170) insbesondere selektiv Ionenanteile reduziert werden.
- 10
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Teil des umgewälzten Einsatzmediums, der abgeführt wird, der weiteren Ionenreduktionseinheit (160) zugeführt wird.
- 15
12. Verfahren nach Anspruch 10, wobei die weitere Ionenreduktionseinheit (170) nur in einer vorbestimmten Phase der Elektrolyse, insbesondere dem Anfahren oder der Inbetriebnahme verwendet wird.
- 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei, wenn die weitere Ionenreduktionseinheit (170) nicht verwendet wird, das als Sammelwasser entnommene Einsatzmedium (k), insbesondere nachdem es von Wasserstoff befreit worden ist, direkt zumindest teilweise der Sauerstoff-Seite der Elektrolyseeinheit (130) zugeführt wird.
- 20
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei ein Teil (i) des umgewälzten Einsatzmediums abgezweigt und der Ionenreduktionseinheit (120) zugeführt wird
- 25
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei als Reinigungseinheit (120) eine Mixed-Bed-Polisher-Ionen-Austauscheinheit, ein Adsorbens, oder eine RO-CDI-Einheit verwendet wird.
- 30
16. Elektrolyseanlage (200, 300, 400, 500), die zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der vorstehenden Ansprüche eingerichtet ist.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

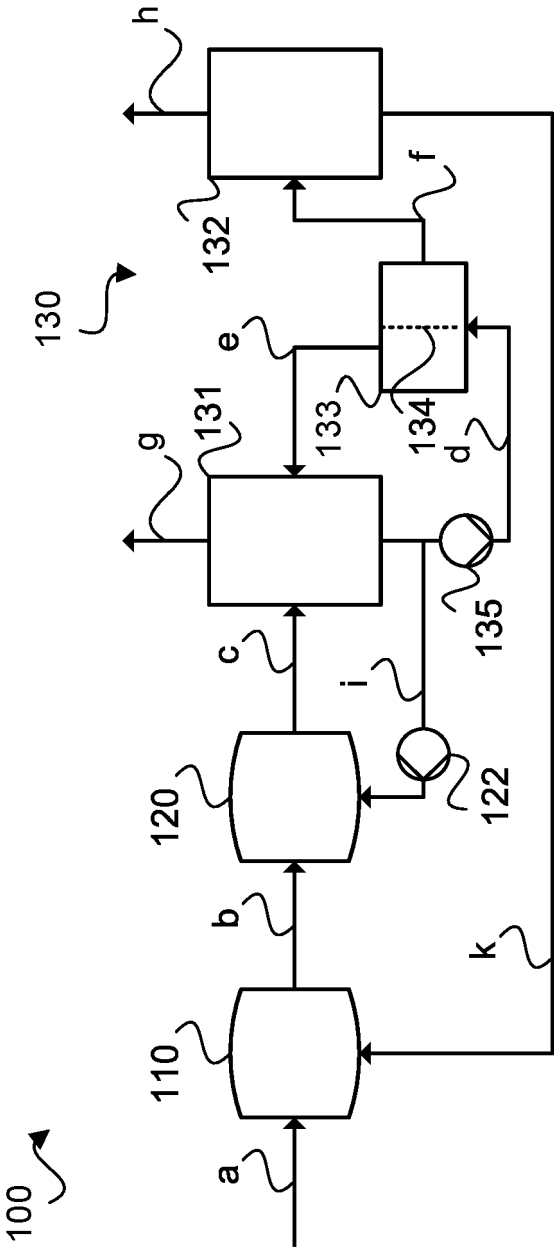


Fig. 1

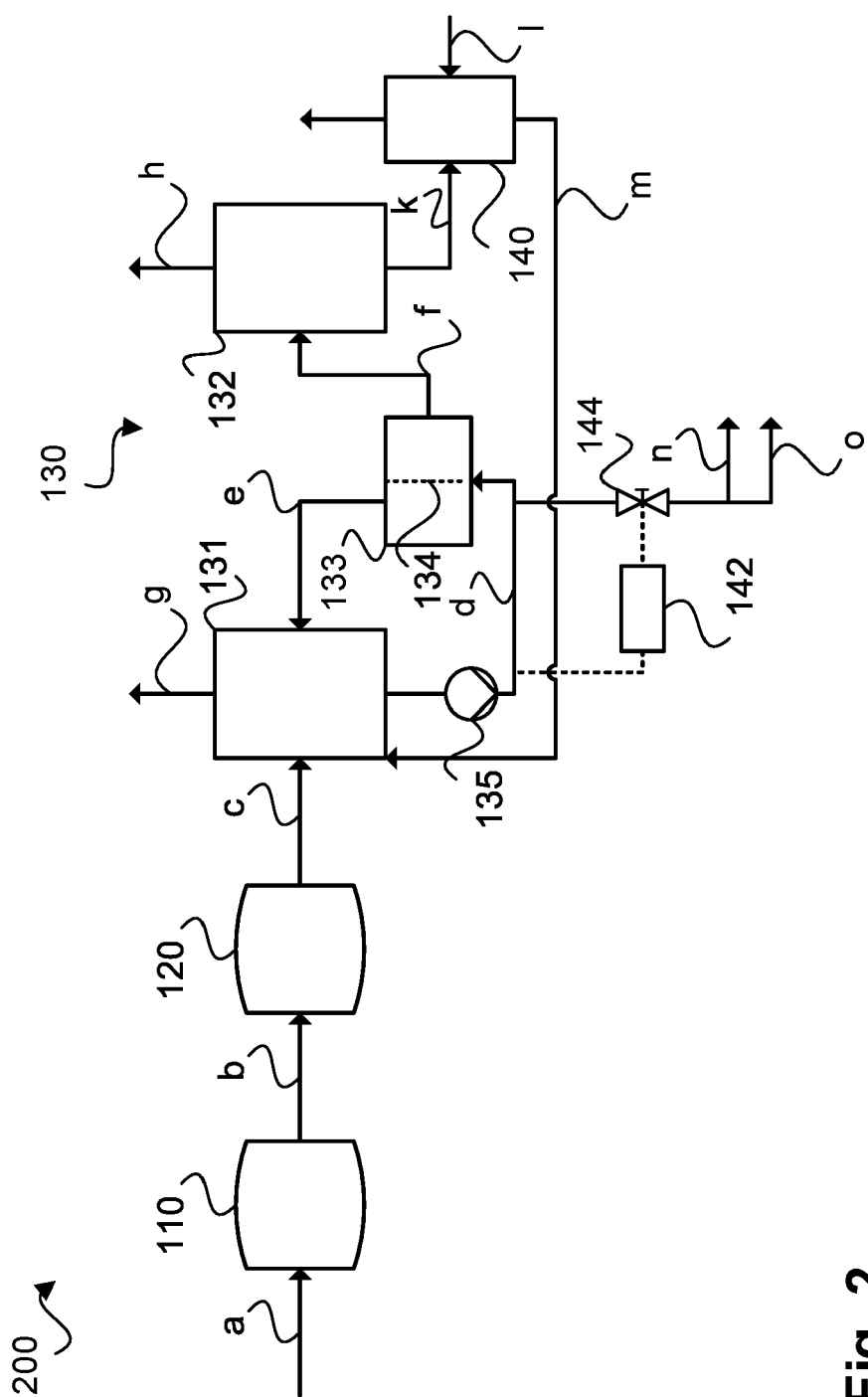


Fig. 2

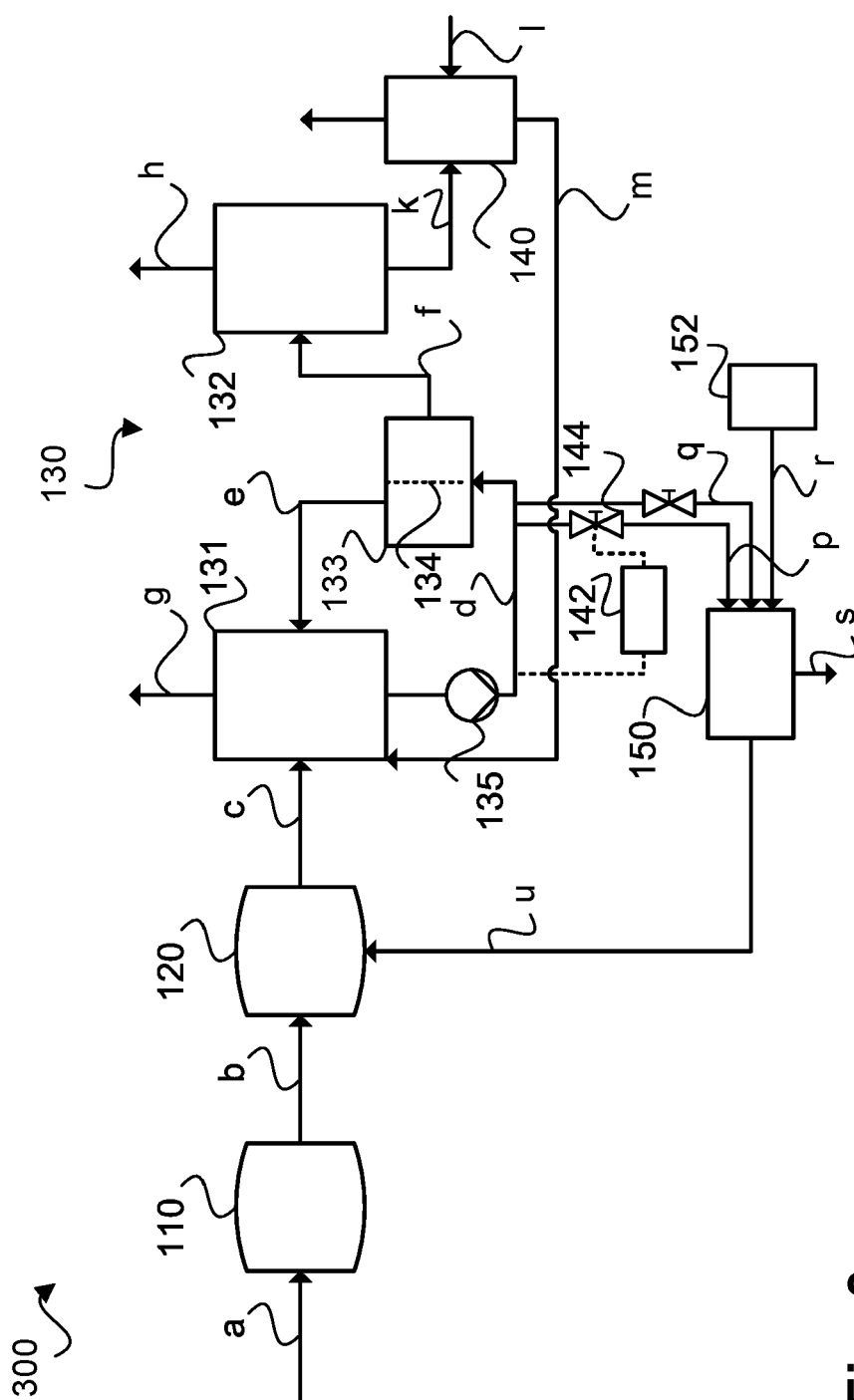


Fig. 3

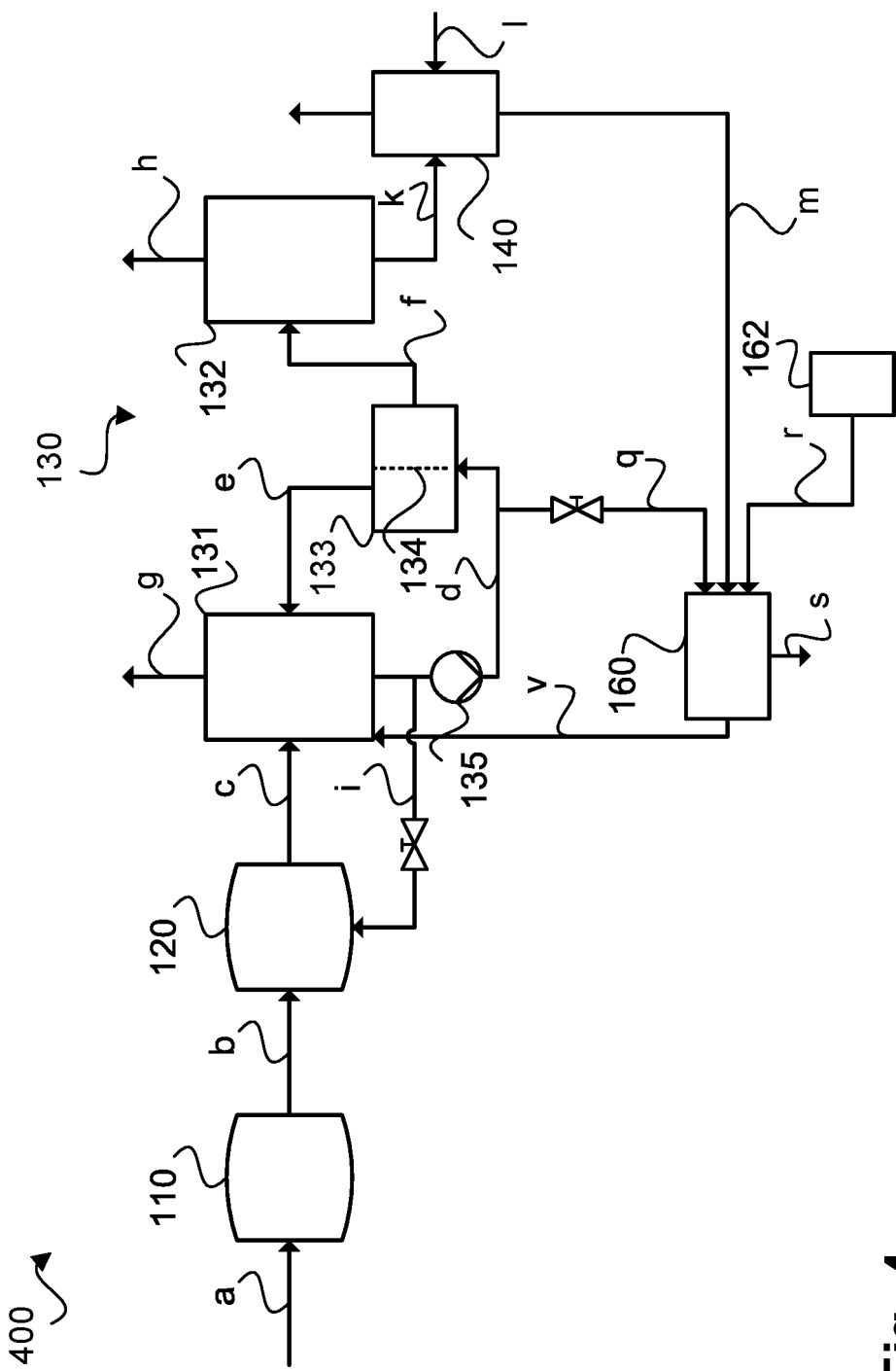


Fig. 4

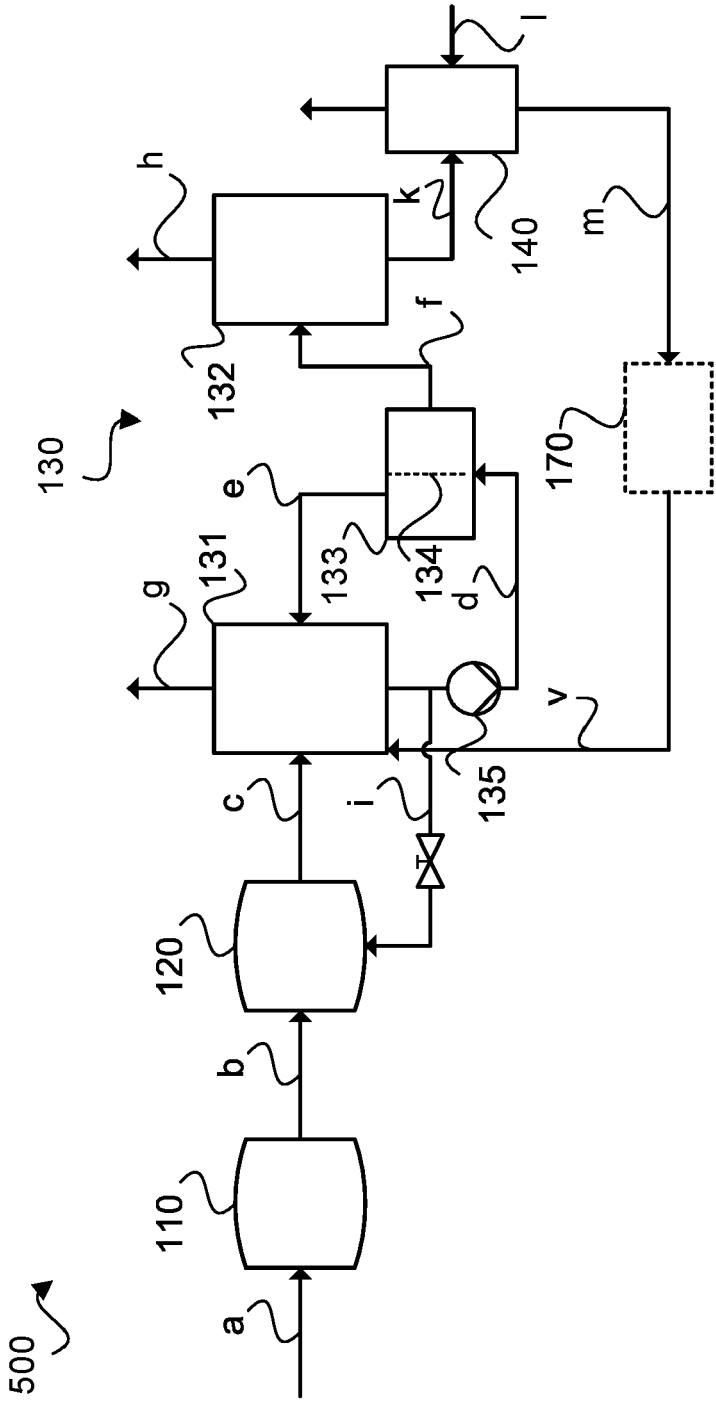


Fig. 5



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 02 0192

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2021/228412 A1 (HOELLER ELECTROLYZER GMBH [DE]) 18. November 2021 (2021-11-18)	1, 2, 7, 14, 16	INV. C25B1/04
Y	* das ganze Dokument *	1-12, 15	C25B9/19
A	-----	13	C25B15/021 C25B15/033
X	US 5 993 618 A (SCHULZE DIRK [DE] ET AL) 30. November 1999 (1999-11-30)	1, 2, 4, 5, 8, 9, 14-16	C25B15/08
Y	* Ansprüche 1-24; Abbildungen 2, 5, 9, 3 *	1-12, 14-16	
A	-----	13	
X	EP 3 396 024 A2 (H TEC SYSTEMS GMBH [DE]) 31. Oktober 2018 (2018-10-31)	1-4, 6-12, 16	
Y	* das ganze Dokument *	1-4, 6-12, 14-16	
A	-----	5, 13	
X	DE 10 2020 005242 A1 (LINDE GMBH [DE]) 3. März 2022 (2022-03-03)	1, 8, 9, 16	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
Y	* das ganze Dokument *		C25B
A	-----		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 20. Dezember 2022	Prüfer Teppo, Kirsi-Marja
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 : mündliche 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			

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

EP 22 02 0192

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

20-12-2022

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
	WO 2021228412	A1	18-11-2021	AU 2020446855	A1	03-11-2022
				WO 2021228412	A1	18-11-2021
15	US 5993618	A	30-11-1999	CH 692299	A5	30-04-2002
				US 5993618	A	30-11-1999
	EP 3396024	A2	31-10-2018	DE 102017108427	A1	25-10-2018
20				DK 3396024	T3	15-03-2021
				EP 3396024	A2	31-10-2018
				ES 2861590	T3	06-10-2021
				PL 3396024	T3	02-08-2021
				PT 3396024	T	10-03-2021
25	DE 102020005242	A1	03-03-2022	DE 102020005242	A1	03-03-2022
				WO 2022042876	A1	03-03-2022

EPO FORM P0461

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

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- Proton Exchange Membrane"-Elektrolyse) durchgeführt werden kann, deren Grundlagen. **BES-SARABOV et al.** PEM electrolysis for Hydrogen production. CRC Press [0002]
- **P. MAROCCO et al.** Online measurements of fluoride ions in proton exchange membrane water electrolysis through ion chromatography. *Journal of power sources*, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229179> [0013]
- **S.A. GRIGORIEV et al.** Failure of PEM water electrolysis cells: Case study involving anode dissolution and membrane thinning. *Int Journal of Hydrogen Energy*, 2014, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.05.043> [0013]
- **S. SIRACUSANO et al.** Degradation issues of PEM electrolysis MEAs. *Renewable Energy*, 2018, <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.02.024> [0013]
- **FRENSCH et al.** Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission. *Journal of Power Sources*, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.02.076> [0013]