



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105793473 B

(45)授权公告日 2018.02.09

(21)申请号 201480066164.2

(22)申请日 2014.11.28

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105793473 A

(43)申请公布日 2016.07.20

(30)优先权数据

102013224872.5 2013.12.04 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.06.03

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/075881 2014.11.28

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/082319 DE 2015.06.11

(73)专利权人 赢创德固赛有限公司

地址 德国埃森

(72)发明人 G·马尔科夫兹 I·穆萨利姆

R·许特 J·E·朗

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 于辉

(51)Int.Cl.

C25B 15/02(2006.01)

C25B 1/46(2006.01)

C25B 9/00(2006.01)

C25B 9/18(2006.01)

(56)对比文件

CN 1280212 A,2001.01.17,

US 4217186 A,1980.08.12,

CN 1133355 A,1996.10.16,

US 4364806 A,1982.12.21,

CN 103305865 A,2013.09.18,

WO 2007070047 A2,2007.06.21,

WO 2008006909 A2,2008.01.17,

CN 101981232 A,2011.02.23,

CN 102286757 A,2011.12.21,

审查员 刘子立

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

灵活运用电力的装置和方法

(57)摘要

本发明提供氯碱电解的装置,其包含阴极半电池、设置在其中的耗氧电极、将气态氧供应给阴极半电池的导管和用惰性气体吹扫阴极半电池的导管,通过如下方法实现电力的灵活运用,其中氯在所述装置中由氯碱电解产生,其中,当电力供应低时,气态氧被供应给耗氧电极,并且氧在第一电池电压下在耗氧电极被还原,并且当电力供应高时,没有氧被供应给耗氧电极,并且在比第一电池电压高的第二电池电压下在阴极产生氢。

1. 灵活运用电力的装置,其包含用于氯碱电解的电解池,所述电解池具有阳极半电池、阴极半电池以及将阳极半电池和阴极半电池彼此分隔的阳离子交换膜、设置在阳极半电池内以逐渐产生氯的阳极、设置在阴极半电池内作为阴极的耗氧电极以及向阴极半电池供应气态氧的导管,其特征在于所述装置具有至少一根导管以用惰性气体吹扫所述阴极半电池、用于分离在阴极形成的氢的气体分离器、和连接到所述气体分离器的导管,用于用惰性气体吹扫所述气体分离器。

2. 如权利要求1所述的装置,其特征在于:

a) 所述阴极半电池具有电解质空间,电解质通过所述电解质空间在所述阳离子交换膜与所述耗氧电极之间流动;

b) 气体空间,通过用于供应气态氧的导管向所述气体空间供应氧,并且所述气体空间在所述耗氧电极的背向电解质的表面上与所述耗氧电极邻接;并且

c) 所述阴极半电池具有至少一根导管,用于用惰性气体吹扫所述气体空间。

3. 如权利要求2所述的装置,其特征不在于,所述气体空间被划分成一个在另一个上面垂直设置的多个气穴,并且每个气穴具有用于使其与电解质空间压力均衡的孔。

4. 如权利要求2或3所述的装置,其特征不在于,它具有在电解质空间上端的氢的集气器。

5. 如权利要求1-3中任一项所述的装置,其特征不在于,所述耗氧电极具有含金属银和氟化聚合物的多孔疏水气体扩散层。

6. 如权利要求1-3中任一项所述的装置,其特征不在于,它包含导管,通过所述导管将惰性气体从阴极半电池抽出,并且在所述导管处设置传感器,通过所述传感器可以测量惰性气体中氧与氢的含量。

7. 如权利要求1-3中任一项所述的装置,其特征不在于它包含并联设置的多台电解器,每台电解器包含多个具有阴极半电池的电解池,以及将气态氧供应给电解器的阴极半电池的共同导管以及用惰性气体吹扫电解器的阴极半电池的共同导管,并且所述装置包含将氧供应给电解器的单独导管以及将惰性气体供应给电解器的单独导管。

8. 灵活运用电力的方法,其特征不在于,在如权利要求1-7中任一项所述的装置中,氯是由氯碱电解产生的,其中:

a) 当电力供应低时,气态氧被供应给所述耗氧电极,并且氧在第一电池电压下在耗氧电极被还原,和

b) 当电力供应高时,没有氧被供应给所述耗氧电极,并且在比第一电池电压高的第二电池电压下在阴极产生氢。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征不在于,当从在第二电池电压下的产氢改变至在第一电池电压下的氧还原的时候,电池电压被降低,直到基本上没有电流流过,并且在气态氧被供应给所述耗氧电极之前,用惰性气体吹扫阴极半电池。

10. 如权利要求8或9所述的方法,其特征不在于,当从在第一电池电压下的氧还原改变至在第二电池电压下的产氢的时候,电池电压被降低,直到基本上没有电流流过,并且在阴极产生氢之前,用惰性气体吹扫阴极半电池。

11. 如权利要求8或9所述的方法,其包含步骤:

a) 限定电力供应的阈值,

b) 确定电力供应,

c) 当电力供应低于阈值时,以第一电池电压操作电解池且气态氧被供应给耗氧电极,而当电力供应高于阈值时,以第二电池电压操作电解池,且不供应氧给耗氧电极,以及

d) 重复步骤b) 和c)。

12. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于氮气被用作所述惰性气体。

13. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于,从在第一电池电压下的氧还原切换到在第二电池电压下的产氢之后,将包含氢与惰性气体的气体混合物从阴极半电池抽出,并且通过膜将氢与所述气体混合物分离。

14. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于,所述装置具有多个如权利要求1-6中任一项所述的电解池,并且未向其供应氧的以及其中在阴极处产氢的电解池的比例作为电力供应的函数而改变。

15. 如权利要求8或9所述的方法,其特征在于,进行预期电力供应的预测,设置第一和第二电池电压下操作的最短持续时间,并且仅当预测的低或高电力供应的持续时间比设置的最短持续时间长的时候,才进行具有气态氧供应的在第一电池电压下的操作与没有氧供应的在第二电池电压下的操作之间的切换。

灵活运用电力的装置和方法

技术领域

[0001] 本发明涉及灵活运用电力的装置和方法,过量的电能通过所述装置和方法可以被用于生产氢。

背景技术

[0002] 利用可再生能源,例如风能和太阳能,对于发电的重要性日益增加。典型地,电能通过长距离的、跨区域和跨国联接的电力供应网络(简称为电力网络)被供应给许多用户。由于电能不能在电力网络本身内大量存储,必须使供应给电力网络的电力匹配用户侧的电力需求,其被称为负荷。如已知的,负荷随时间,特别是根据一天中的时间、一周中的日期或者一年中的时间而波动。发电量和电力消耗的连续平衡对于稳定可靠的电力供应是必要的。可能发生的短期偏差由已知为正向或反向控制能量或控制功率来平衡掉。在可再生发电装置的情况下,会产生这样的困难:在诸如风能和太阳能的某些类型的情况下,发电能力并不是在所有时间都具备,也不能以特定的方式控制,而是受制于例如当日时间和天气相关的波动,这只在某些情况下可预测,并且一般不与在该特定时刻的能量需求相一致。

[0003] 给定时间的波动的可再生能源的发电量和消耗量之间的差异通常由其他发电厂来消除,例如燃气发电厂、燃煤发电厂和核电厂。随着波动的可再生能源正日益扩大、占据电力供应的比重越来越大,特定时间其输出和消耗量之间的越来越大的波动必须被平衡掉。因此,即使在今天,不仅是燃气发电厂,而且越来越多的烟煤发电厂也在部分负荷运转或被完全关闭,以便平衡这些波动。由于发电厂的这类可变操作涉及相当多的额外费用,开发替代措施的研究已经进行了一段时间。

[0004] 在过量电能的情况下,作为改变发电厂输出的替代或附加手段,已知的方法是通过水的电解裂解,利用过量电能生产氢。这种方法具有的缺点是必须构造用于水的电解裂解的单独装置,其仅在过量电能的情况下操作,并且大部分时间未被使用。

[0005] 通过氯化钠溶液的氯碱电解生产氯是具有最大功率消耗的工业方法之一。为了氯碱电解,具有相对大量的并联工作的电解池的工厂在工业中被使用。除了氯之外,通常产生的副产物是氢氧化钠溶液和氢。为了减少氯碱电解的功率消耗,已开发出如下方法,其中在电解池的阴极没有质子向分子氢的还原,而是在耗氧电极处将分子氧还原成水。从现有技术已知的具有耗氧电极的氯碱电解工厂没有被设计用于产生分子氢。

[0006] 已经有人提议,为了灵活运用电力,以这种方式操作氯碱电解,从而操作作为电力供应的函数的不同数目的电解池。这种方法具有的缺点是产生的氯量因电力供应而不同,并且不对应于氯的当前需求,因此对于氯碱电解的这种操作,或者氯的大缓冲存储器是必要的,或者下游的耗氯装置必须在根据供电而改变的负荷下被操作。然而,由于安全原因,大量的有害物质氯的中间存储是不可取的,并且耗氯装置在低负荷下的频繁操作是不经济的。

[0007] 业已发现,在具有耗氧电极作为阴极的氯碱电解的电解池中,当阴极半电池设置有吹扫阴极半电池的导管,从而阴极可以作为电力供应的函数被操作,无论是用于生产氢

或是还原氧的时候,可以避免上述的装置和方法的缺点。

发明内容

[0008] 本发明提供了用于灵活运用电力的装置,其包含用于氯碱电解的电解池,所述电解池具有阳极半电池、阴极半电池以及将阳极半电池和阴极半电池彼此分隔的阳离子交换膜、设置在阳极半电池内以逐渐产生氯的阳极、设置在阴极半电池内作为阴极的耗氧电极以及向阴极半电池供应气态氧的导管,其中,所述装置具有至少一根导管,以用于用惰性气体吹扫阴极半电池。

[0009] 本发明还提供了灵活运用电力的方法,其中,在本发明的装置中,氯是由氯碱电解产生的,其中:

[0010] a) 当电力供应低时,气态氧被供应给耗氧电极,并且氧在第一电池电压下在耗氧电极被还原,并且

[0011] b) 当电力供应高时,没有氧被供应给耗氧电极,并且在比第一电池电压高的第二电池电压下在阴极产生氢。

[0012] 本发明的装置包含用于氯碱电解的电解池,所述电解池具有阳极半电池、阴极半电池以及将阳极半电池和阴极半电池彼此分隔的阳离子交换膜。本发明的装置可以包含多个这样的电解池,其可以被连接以形成单极或双极电解器,优选双极电解器。

[0013] 用于逐渐产生氯的阳极被设置在本发明的装置的阳极半电池内。所使用的阳极可以是现有技术中已知的膜法氯碱电解的任何阳极。优选使用具有金属钛的载体以及氧化钛与氧化钨或氧化铌构成的混合氧化物涂层的尺寸稳定的电极。

[0014] 本发明的装置的阳极半电池与阴极半电池被阳离子交换膜彼此分隔。使用的阳离子交换膜可以是任何已知的适合于膜法氯碱电解的阳离子交换膜。合适的阳离子交换膜能够以 **Nafion®**、Aciplex™ 和 Flemion™ 的商品名购自 Du Pont、Asahi Kasei 以及 Asahi Glass。

[0015] 耗氧电极被设置在本发明的装置的阴极半电池中作为阴极。本发明的装置还具有向阴极半电池供应气态氧的导管以及用惰性气体吹扫阴极半电池的至少一根导管。

[0016] 优选地,本发明的装置还具有分离在阴极形成的氢的气体分离器,以及连接到所述气体分离器的导管以用惰性气体吹扫气体分离器。气体分离器可以采用在阴极半电池的上端的集气器的形式。可替代地,气体分离器可以经由导管被连接到阴极半电池,用所述导管将电解质和氢的混合物从阴极半电池中抽出。

[0017] 在优选的实施方案中,本发明的装置包含并联设置的电解器。每台电解器又包含多个具有阴极半电池的电解池,以及将气态氧供应给电解器的阴极半电池的共同导管以及用惰性气体吹扫电解器的阴极半电池的共同导管。此外,该装置还包含将氧供应给电解器的单独导管以及将惰性气体供应给电解器的单独导管。优选地,每台电解器包含气体分离器,经由收集导管从电解器的阴极半电池向气体分离器供应电解质与氢的混合物。在本实施方案中,该装置优选地包含用于将惰性气体供应到电解器的气体分离器的一根或多根导管。在仪器复杂性的水平低的情况下,电解器并联设置的装置结构使得装置操作不同比例的其中产生氢的电解池。

[0018] 优选地,耗氧电极被设置在阴极半电池中,从而使得阴极半电池在阳离子交换膜

与耗氧电极之间具有电解质通过其流动的电解质空间,以及气体空间,所述气体空间在耗氧电极的背向电解质空间的表面上与耗氧电极相邻接,并且可以经由供应气态氧的导管而被供应氧。优选地,阴极半电池具有用惰性气体吹扫该气体空间的至少一根导管。气体空间在阴极半电池的整个高度上可以是连续的,或者可以被划分成一个在另一个上面垂直设置的多个气穴(gas pocket),在这种情况下,每个气穴具有用于使其与电解质空间压力均衡的孔。这种气穴的合适的实施方案是本领域技术人员例如从DE 44 44 114 A1所已知的。

[0019] 在本实施方案中,电解质空间优选被构造成使得气泡可以在阳离子交换膜与耗氧电极之间上升。为此目的,电解质空间可以采取平坦的阳离子交换膜与平坦的耗氧电极之间的间隙的形式,并且耗氧电极可以具有与阳离子交换膜相邻接的凸起(elevations)。可替代地,耗氧电极可以采取与平坦的阳离子交换膜相邻接的波纹或折叠片的形式,以便形成通道形式的电解质空间,其在耗氧电极与阳离子交换膜之间的波纹或折叠中从底部向上延伸,使得气泡可以在其中上升。结构合适的耗氧电极从WO 2010/078952可知。该装置优选地具有在电解质空间上端的氢的集气器。

[0020] 所使用的耗氧电极可以是含贵金属的气体扩散电极。优选使用含银的气体扩散电极,更优选具有含金属银与疏水性聚合物的多孔疏水气体扩散层的气体扩散电极。疏水性聚合物优选是氟化聚合物,更优选聚四氟乙烯。更优选地,气体扩散层基本上由聚四氟乙烯烧结的银颗粒组成。气体扩散电极可以另外包含网孔或网格形式的载体结构,其优选是导电的并且更优选由镍组成。特别合适的多层耗氧电极从EP 2 397 578 A2可知。具有与聚合物结合的银颗粒的耗氧电极在氧还原与氢的逐渐产生的操作中均具有高稳定性。从EP 2 397 578 A2已知的多层耗氧电极能够以高压差来操作,因此可以在具有在整个高度上连续的气体空间的阴极半电池内使用。

[0021] 本发明的装置优选地包含可用于向阴极半电池供应惰性气体的至少一根导管,以及可用于从阴极半电池抽出惰性气体的至少一根导管。用于向阴极半电池供应惰性气体的导管与供应气态氧的导管单独地被连接到阴极半电池,或者它可以在阴极半电池的上游连接至供应气态氧的导管,从而使得该连接与阴极半电池之间的导管部分可以用惰性气体吹扫。可用于从阴极半电池抽出惰性气体的导管可以被连接到电解质空间的上端的集气器,或者可以被连接到分离装置,所述分离装置设置在阴极半电池外部并且其中气体与从阴极半电池流出的电解质分离。优选地,可以测量抽出的气体中氧与氢的含量的传感器被设置在可以从阴极半电池抽出惰性气体的导管。

[0022] 与耗氧电极相邻的气体空间、存在的任何气穴、存在的任何集气器以及与阴极半电池连接的用于供应与抽出气体的导管优选被如此配置,从而在用惰性气体吹扫阴极半电池时只发生很少的气体返混。因此,气体空间、存在的任何气穴以及存在的任何集气器被配置有最小气体体积。

[0023] 本发明的装置还可以另外具有用于在阳极半电池内产生的氯的缓冲存储器,其能够存储一定量的氯,所述氯的量能够补偿用惰性气体吹扫阴极半电池造成的阳极半电池的产氯的中断。

[0024] 在灵活运用电力的本发明的方法中,氯是在根据本发明的装置内通过氯碱电解产生,并且装置中的至少一个电解池以作为电力供应的函数的不同的电池电压来操作。当电力供应低时,气态氧被供应给电解池的耗氧电极,并且氧在第一电池电压下在耗氧电极被

还原。当电力供应高时,没有氧被供应给耗氧电极,并且在比第一电池电压高的第二电池电压下在阴极产生氢。

[0025] 高电力供应可能是由电力过剩造成的,而低电力供应可能是由电力短缺造成的。当在某个时刻,来自可再生能源的电力提供比此时消耗的电力总量还要多,则出现电力过剩。当由波动的可再生能源提供大量电能时,也出现电力过剩,而发电厂缩减或关闭与高成本相关。当相对少量的可再生能源是可用的,则出现电力短缺,必须运行低效发电厂或者涉及成本高的发电厂。当发电厂,例如风电场(windfarm),的经营者产生比所预测和出售的更多的电力时,也可以存在电力过剩。类似地,当比预期更少的电力被产生时,电力短缺也可能存在。可替代地,高电力供应与低电力供应之间的区别还可以在电力交易的价格的基础上进行划分,在这种情况下,低电力价格对应于高电力供应,并且高电力价格对应于低电力供应。在这种情况下,为了区别高电力供应与低电力供应,可以使用电力交易的电力价格的固定的或者随时间变化的阈值。

[0026] 在优选的实施方案中,针对本发明的方法定义电力供应的阈值。在这种情况下,以规则或不规则的间隔确定当前的电力供应,并且当电力供应在阈值之下时,电解池以第一电池电压操作且气态氧被供应给耗氧电极,而当电力供应在阈值之上时,以第二电池电压操作,且没有供应氧给耗氧电极。如上所述,电力供应的阈值与当前电力供应可以在发电量与耗电量的差异的基础上、发电厂的当前输出的基础上或者电力交易的电力价格的基础上定义或确定。

[0027] 通过在不同电池电压的两种操作模式之间改变,在本发明的方法中,可以将氯碱电解的电耗与电力供应灵活地匹配,而不需要氯生产输出的任何改变或者用于此目的的氯的中间存储。作为较高的第二电池电压的结果的另外消耗的电能被用于产生氢,并且使得能够以化学能的形式存储剩余电力,无需附加的蓄电设备的构建和操作。如此,每消耗千瓦时(kWh)产生比在水电解产氢的情况下更多的氢。

[0028] 用于在耗氧电极氧还原的第一电池电压以及用于在电极产生氢的第二电池电压的合适的值取决于所用的耗氧电极的设计以及氯碱电解的设想电流密度,并且能够以已知方式通过两种操作模式下的电流-电压曲线的测量来确定。

[0029] 气态氧能够以基本上纯氧的形式或者以富氧气体的形式供应,在这种情况下,富氧气体优选含有超过50体积%的氧,更优选超过80体积%的氧。优选地,富氧气体基本上由氧和氮组成,并且可以任选地另外含有氩。通过已知的方法可以从空气中获得合适的富氧气体,例如通过变压吸附或膜分离。

[0030] 优选地,当从在第二电池电压下的产氢变化到在第一电池电压下的氧还原时,电池电压被降低,直到基本上再也没有电流流过,并且在气态氧被供应给耗氧电极之前,阴极半电池用惰性气体吹扫。类似地并且优选地,当从在第一电池电压下的氧还原变化到在第二电池电压下的产氢时,电池电压被降低,直到基本上再也没有电流流过,并且在阴极产生氢之前,阴极半电池用惰性气体吹扫。合适的惰性气体是不与氧或氢形成可燃性混合物并且不与氢氧化钠水溶液反应的所有气体。所用的惰性气体优选是氮气。优选地,继续用惰性气体吹扫并且维持降低的电池电压,直到因为吹扫而离开阴极半电池的气体中的氢或氧的含量降低到定义限值以下。优选地,如此选择氢的限值,从而含氢气体与纯氧的混合不能产生可燃性混合物,并且优选地,如此选择氧的限值,从而含氧气体与纯氢的混合不能产生可

燃性混合物。合适的限值可以从气体混合物的可燃性的已知的图中得到,或者通过本领域技术人员公知的用于确定可燃性的方法来确定。当在本发明方法的两种操作模式之间改变时,电池电压的降低以及用惰性气体吹扫可以可靠地避免可燃气体混合物的形成。

[0031] 当从在第二电池电压下的产氢变化到在第一电池电压下的氧还原时,在用惰性气体吹扫之后,优选还用含氧气体吹扫,以避免作为耗氧电极的气体扩散层内的高惰性气体含量的结果而导致的氧还原中的质量传递抑制。

[0032] 优选地,对本发明的方法进行预期电力供应的预测,设置第一和第二电池电压操作的最短持续时间,并且具有气态氧供应的在第一电池电压下的操作与没有氧供应的在第二电池电压下的操作之间的切换仅在预测的低或高电力供应的持续时间比设定的最短持续时间长的时候才进行。通过这种操作模式,可以避免作为太多电池电压变化以及相关关联的在用惰性气体吹扫过程中氯生产中中断的结果而导致的氯生产能力的损失。

[0033] 在本发明的方法的优选实施方案中,从在第一电池电压下的氧还原改变到在第二电池电压下的产氢之后,包含氢与惰性气体的气体混合物从阴极半电池被抽出,并且氢与该气体混合物分离,优选通过膜。通过这样的分离,基本上所有产生的氢能够以高纯度和稳定的质量获得。

[0034] 优选地,本发明的方法在根据本发明的具有多个电解池的装置内进行,并且没有向其供应氧的以及其中在阴极产生氢的电解池比例作为电力供应的函数而被改变。更优选地,为此目的,上述具有多个平行设置的电解器的装置被使用。这实现在宽范围内调节氯碱电解的功耗,且氯生产基本上恒定。在本实施方案中,本发明的方法可以用于给配电网的操作提供阴性(negative)对照能量,而对于氯生产没有任何不利影响。