



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 18 450 T2** 2005.08.18

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 115 908 B1**

(51) Int Cl.⁷: **C25B 1/02**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 18 450.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/19661**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 943 975.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/17418**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.09.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **30.03.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **18.07.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **30.06.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.08.2005**

(30) Unionspriorität:
157687 21.09.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(73) Patentinhaber:
**The Regents of the University of California,
Oakland, Calif., US**

(72) Erfinder:
**PHAM, Ai-Quoc, San Jose, US; WALLMAN, Henrik,
P., Berkeley, US; GLASS, S., Robert, Livermore, US**

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(54) Bezeichnung: **ERDGAS-UNTERSTÜTZTER DAMPFELEKTROLYSEUR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Erzeugung von Wasserstoff und speziell die Erzeugung von Wasserstoff mit Hilfe der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse und spezieller Erdgas-unterstützte Hochtemperatur-Dampfelektrolyseure, womit der Stromverbrauch um schätzungsweise mindestens 35% der konventionellen Dampfelektrolyseure verringert wird.

[0002] Wasserstoff ist ein Ausgangsstoff in zahlreichen technischen Prozessen und es ist vorauszusehen, dass er in der Zukunft als ein chemischer Ausgangsstoff sowie als ein Superkraftstoff noch an Bedeutung gewinnt. Gegenwärtig wird der überwiegende Teil des gesamten Wasserstoffbedarfs durch Wasserstofferzeugung aus fossilen Brennstoffen gedeckt, d.h. durch Dampfreformieren von Erdgas und durch Kohlevergasung. Sehr viel einfacher ist die Wasserstofferzeugung aus der Elektrolyse von Wasser und hat keine nachteilige, örtlich begrenzte Auswirkungen auf die Umwelt. Allerdings findet bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt die Wasserelektrolyse keine bedeutende kommerzielle Anwendung, da der Prozess die Anwendung großer Mengen von Elektroenergie erfordert, was zu hohen Produktionskosten führt.

[0003] Vom thermodynamischen Standpunkt ist es vorteilhafter, Wasser bei hoher Temperatur (800° bis 1.000°C) zu elektrolysieren, da die Energie in gemischter Form von Elektroenergie und Wärme zugeführt wird. Siehe hierzu W. Donitz, et al., "High Temperature Electrolysis of Water Vapor-Status of Development and Perspective for Application", Int. J. Hydrogen Energy, 10, 291 (1985). Darüber hinaus beschleunigt die hohe Temperatur die Reaktionskinetik, verringert den Energieverlust in Folge der Elektrodenpolarisation und erhöht den Gesamtwirkungsgrad des Systems. Typische Hochtemperatur-Elektrolyseure, wie beispielsweise das Deutsche "Hot Elly"-System, erzielen einen elektrischen Wirkungsgrad von 92%, während Niedertemperatur-Elektrolyseure einen Wirkungsgrad von höchstens 85% erreichen können. Siehe hierzu die vorgenannten Fundstelle von W. Donitz et al. Trotz des hohen Wirkungsgrads erzeugt das Deutsche System Wasserstoff immer noch zu den 2-fachen Kosten des mit Dampf reformierten Wasserstoffes. Um eine weit verbreitete Erzeugung des elektrolytischen Wasserstoffes am Ort zu fördern, müssen die Produktionskosten für Wasserstoff gesenkt werden. Nach der Deutschen Analyse des "Hot-Elly"-Systems lassen sich etwa 80% der Gesamtkosten der Wasserstofferzeugung auf die Kosten der für den Betrieb des Systems erforderlichen Elektroenergie zurückführen. Um daher die Elektrolyse mit dem dampfreformierten Wasserstoff wettbewerbsfähig zu machen, muss der Elektroenergieverbrauch des Elektrolyseurs um mindestens 50%

für jedes moderne System herabgesetzt werden. Allerdings gibt es für diese Problem keine naheliegende Lösung, da der hohe Elektroenergieverbrauch durch thermodynamische Bedingungen für die Zersetzung von Wasser festgelegt ist.

[0004] Die vorliegende Erfindung gewährt eine Lösung für den vorgenannten hohen Elektroenergieverbrauch in Hochtemperatur-Dampfelektrolyseuren. Die Erfindung gewährt eine Herangehensweise an die Hochtemperatur-Dampfelektrolyse, mit der der Elektroenergieverbrauch auf mindestens 65% weniger herabgesetzt wird, als mit Dampfelektrolyseur-Systemen bekannter Ausführung erreicht worden ist. Die Erfindung umfasst einen Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseur für die Wasserstofferzeugung. Von den resultierenden Kosten für die Wasserstofferzeugung ist zu erwarten, dass sie mit dem Prozess des Dampfreformings wettbewerbsfähig sind. Wegen seiner modularen Charakteristik liefert das System der vorliegenden Erfindung eine Lösung für Wasserstofferzeugungsnetze mit lokalen Wasserstoff-Betankungsstellen, Haushaltsgeräten und für bordeigene Wasserstofferzeuger.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die effiziente Wasserstofferzeugung mit Hilfe der Hochtemperatur-Dampfelektrolyse.

[0006] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Hochtemperatur-Dampfelektrolyseurs zur Wasserstofferzeugung, der den Elektroenergieverbrauch um mindestens 50 bis 90% in Bezug auf die gegenwärtigen Dampfelektrolyseure verringert.

[0007] Eine weitere Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseurs.

[0008] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Verfahrens zum Erzeugen von Wasserstoff mit Hilfe der Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyse, worin die Produktionskosten mit denen des Prozesses der Wasserstofferzeugung im Dampfreformieren wettbewerbsfähig sind.

[0009] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Systems zur Hochtemperatur-Dampfelektrolyse für die Wasserstofferzeugung im Großmaßstab sowie für lokale Wasserstoff-Betankungsstellen, Haushaltsgeräte, Transport und bordeigene Wasserstofferzeuger.

[0010] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseurs zur effizienten Wasserstofferzeugung und gleichzeitigen Erzeugung von Syn-Gas ($\text{CO} + \text{H}_2$),

das für chemische Synthesen verwendbar ist.

[0011] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseurs als eine Quelle mit hohem Wirkungsgrad für Kraftstoffe mit sauberer Energie.

[0012] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Erdgas-unterstützten Hochtemperatur-Dampfelektrolyseurs zur Verbesserung der partiellen Oxidation von Erdgas zu CO und Wasserstoff (d.h. zur Erzeugung von Syn-Gas), worin das CO außerdem zum CO₂ verschoben werden kann, um zusätzlichen Wasserstoff zu erzeugen.

[0013] Eine andere Aufgabe der Erfindung ist die Gewährung eines Erdgas-unterstützten Hochtemperatur-Dampfelektrolyseurs, worin das Erdgas genutzt wird, um den Sauerstoff zu verbrennen, der an der Anodenseite aus der Elektrolyse resultiert, wodurch die elektrische Potentialdifferenz über der Membran des Elektrolyseurs verringert oder eliminiert wird.

[0014] Andere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden anhand der folgenden Beschreibung und der beigefügten Zeichnungen offensichtlich. Grundsätzlich umfasst die Erfindung einen Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseur zur effizienten Erzeugung von Wasserstoff. Der Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur der vorliegenden Erfindung senkt den Verbrauch an Elektroenergie im Vergleich zu den gegenwärtig bekannten Dampfelektrolyseuren um mindestens 65%. Insbesondere ist der Elektroenergieverbrauch des Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseurs um 65% geringer, als dieses mit dem vorgenannten Deutschen "Hot-Elly"-System erreicht wird, das gegenwärtig der am weitesten fortgeschrittene Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur ist der konstruiert wurde. Da nach Schätzungen davon ausgegangen wird, dass etwa 80% der Gesamtkosten der Wasserstofferzeugung von den Kosten der Elektroenergie kommen, die zur Anwendung gelangt, führt eine Verringerung von 65% in der Elektroenergieverwendung zu signifikant geringeren Gesamtproduktionskosten. Da Erdgas (in den Vereinigten Staaten) etwa ein Viertel der Kosten der Elektroenergie ausmacht, ist es darüber hinaus offensichtlich, dass die Kosten für die Wasserstofferzeugung stark gesenkt werden. In einem der Lösungswege der Erfindung führt durch Verwendung eines geeigneten Katalysators (Ni-Cermet) auf der Anodenseite des Elektrolyseurs eine partielle Oxidation von Erdgas zu CO und Wasserstoff erzeugt (eine als Syn-Gas bekannte Gasmischung), und das CO kann außerdem zu CO₂ verschoben werden, um zusätzlichen Wasserstoff zu liefern. Bei diesem Lösungsweg wird Wasserstoff auf beiden Seiten des Dampfelektrolyseurs erzeugt. In noch einem anderen Lösungsweg der Erfindung wird Erdgas in der Anodenseite des Elektrolyseurs verwendet, um den aus der Elektrolyse an der Anoden-

seite resultierenden Sauerstoff auszubrennen, wodurch die Potentialdifferenz über der Membran des Elektrolyseurs reduziert oder eliminiert wird. Bei diesem letzteren Lösungsweg wird eine Einheit der Elektroenergie durch eine Energieeinheit, die im Erdgas enthalten ist, zu einem Viertel der Kosten ersetzt, wodurch die Gesamtkosten der Wasserstofferzeugung herabgesetzt werden.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Die beigefügten Zeichnungen sind in die Offenbarung einbezogen und bilden einen Bestandteil von ihr und veranschaulichen Ausführungsformen der Erfindung und dienen gemeinsam mit der Beschreibung zur Erläuterung des Grundgedankens der Erfindung.

[0016] [Fig. 1](#) zeigt schematisch einen konventionellen Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur;

[0017] [Fig. 2](#) zeigt graphisch die Charakteristik des Energieverbrauchs des in [Fig. 1](#) gezeigten Systems, dargestellt in Form einer Strom-Spannungskurve;

[0018] [Fig. 3](#) zeigt schematisch einen Lösungsweg oder eine Ausführungsform eines Erdgas-unterstützten Dampfelektrolyseurs, der nach der vorliegenden Erfindung konstruiert ist und bei dem eine partielle Oxidation des Erdgases einbezogen ist;

[0019] [Fig. 4](#) zeigt graphisch den Energieverbrauch nach der Ausführungsform von [Fig. 3](#) mit einer signifikanten Verringerung der Elektromotorischen Kraft;

[0020] [Fig. 5](#) zeigt schematisch einen anderen Lösungsweg oder eine andere Ausführungsform der Erfindung, bei der eine vollständige Oxidation des Erdgases einbezogen ist;

[0021] [Fig. 6](#) zeigt graphisch den Energieverbrauch nach der Ausführungsform von [Fig. 5](#).

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0022] Die vorliegende Erfindung richtet sich auf einen Erdgas-unterstützten Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur zur Erzeugung von Wasserstoff. Der neuartige Lösungsweg zur Hochtemperatur-Dampfelektrolyse, der durch die vorliegende Erfindung gewährt wird, senkt den Elektroenergieverbrauch für die Wasserstofferzeugung um mindestens schätzungsweise 65% im Bezug auf den, der mit Dampfelektrolyseur-Systemen bekannter Ausführung erreicht worden ist.

[0023] Die resultierenden Kosten der Wasserstofferzeugung sind auf diese Weise mit denen konventioneller Prozesse des Dampfreformierens wettbewerbsfähig. Aufgrund der modularen Charakteris-

tik des Dampfelektrolyseurs der vorliegenden Erfindung kann dieser für die Wasserstofferzeugung in technischen Anlagen im Großmaßstab für Wasserstoff-Betankungsstellen oder für kleinere Systeme für den Hausgebrauch, Transport, usw. genutzt werden. Darüber hinaus lässt sich der Dampfelektrolyseur der vorliegenden Erfindung zur Erzeugung von Syn-Gas einsetzen, das für die chemische Synthese verwendbar ist. Außerdem ist der Erdgas-unterstützte Dampfelektrolyseur der vorliegenden Erfindung eine Quelle mit hohem Wirkungsgrad für einen sauberen Energiekraftstoff, nämlich Wasserstoff.

[0024] Wie vorstehend aufgezeigt wurde, ist es vom thermodynamischen Standpunkt vorteilhafter, Wasser bei hoher Temperatur (800° bis 1.000°C) zu elektrolysieren, da die Energie in gemischter Form von Elektroenergie und Wärme zugeführt wird. Darüber hinaus beschleunigt die hohe Temperatur die Reaktionskinetik, verringert den Energieverlust in Folge der Elektrodenpolarisation und erhöht den Gesamtwirkungsgrad des Systems.

[0025] Die Thermodynamik erfordert, dass eine Mindestmenge an Energie zugeführt werden muss, um Wassermoleküle zu spalten. Bis heute ist diese Energie in Form von Elektroenergie für Niedertemperatur-Wasserelektrolyseure und als Elektroenergie und Wärme für Hochtemperatur-Dampfelektrolyseure (800° bis 1.000°C) zugeführt worden. Der in der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangende Lösungsweg besteht darin, die Energieverluste herabzusetzen, indem an der Anodenseite des Elektrolyseurs Erdgas eingeführt wird. Da Erdgas etwa ein Viertel der Kosten von Elektroenergie ausmacht, werden dadurch, dass eine Einheit Elektroenergie durch eine Einheit chemischer, in Erdgas gespeicherter Energie ersetzt wird, die Kosten für die Wasserstofferzeugung gesenkt.

[0026] Mit der vorliegenden Erfindung werden 4 bekannte Phänomene in einer Anlage vereint:

1. Feste Oxidmembranen können Sauerstoff von jeder anderen Gasmischung allein dadurch trennen, dass lediglich Sauerstoff die Membran durchdringen kann (in Form von Sauerstoff-Ionen).
2. Die Erzeugung von Sauerstoff-Ionen aus molekularem Sauerstoff (oder Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, wie beispielsweise Wasser) an der einen Seite der Membran (Kathode) und die Wiedererzeugung von molekularem Sauerstoff an der anderen Seite (Anode) lässt sich dadurch erreichen, dass sowohl ein katalytisches als auch ein leitfähiges Material an beiden Seiten der Membran einbezogen ist und die Kathode mit dem negativen Pol und die Anode mit dem positiven Pol einer Gleichspannungsquelle verbunden sind.
3. Der Kathodenkatalysator und die Gleichspannung lassen sich so wählen, dass das in Form von

Dampf der Kathode zugeführte Wasser in molekularen Wasserstoff und Sauerstoff-Ionen zersetzt wird.

4. Das Entfernen des molekularen Sauerstoffes von der Anodenoberfläche durch Reaktion (beispielsweise mit Kohlenwasserstoffen) senkt das chemische Sauerstoffpotential der Anode und senkt dadurch die zum Erzielen einer Wasserzerersetzung erforderliche Spannung an der Kathode, indem die Überspannung herabgesetzt wird, um Sauerstoff-Ionen durch die Membran zu pumpen.

[0027] Zusätzlich zu der Kombination der Phänomene 1 bis 4 schreibt die Erfindung die Anwendung eines Anodenkatalysators zur partiellen Oxidation zusammen mit Erdgas vor, was zu einer Erzeugung von $H_2 + CO$ (Syn-Gas) an der Anode führt. Diese Ausführungsform sorgt damit für eine Wasserstofferzeugung an beiden Seiten der Membran mit dem Synergismus eines stark herabgesetzten Elektroenergieverbrauchs. Eine weitere Ausführungsform schreibt die Zugabe eines CO -zu- CO_2 -Verschiebungskonverters vor (bekannte Technologie), woraus eine noch weitere Erzeugung von Wasserstoff resultiert ($CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$). Dieser Zusatz hat ebenfalls den synergistischen Effekt der Erzeugung von Wärme für die Dampferzeugung, die für die Kathodenbeschickung erforderlich ist.

[0028] In den Dampfelektrolyseuren bekannter Ausführung, wie beispielsweise der vorgenannten Deutschen "Hot-Elly", ist das an der einen Seite der Elektrolyseurmembran befindliche Kathodengas in der Regel eine Mischung von Dampf (als Ergebnis der Erhitzung des Wassers zur Erzeugung von Dampf) und Wasserstoff, was auf die Reaktion von $H_2O \rightarrow H_2 + O^{2-}$ an der Kathodenoberfläche zurückzuführen ist. Das an der gegenüberliegenden Seite der Elektrolyseurmembran befindliche Anodengas ist in der Regel Luft, wie in [Fig. 1](#) dargestellt wird. Am Nullpunkt hat das System eine Leerlaufspannung bzw. EMK von etwa 0,9 V, was von dem Verhältnis Wasserstoff/Dampf und von der Temperatur abhängt. Um Wasser elektrolytisch zu spalten, muss eine höhere Spannung als die EMK angelegt werden, um Sauerstoff von der Dampfseite (Kathode) zu der Luftseite (Anode) zu pumpen. Selbstverständlich geht ein großer Teil der Elektroenergie oder 60 bis 70% der gesamten Elektroenergie verloren, indem der Elektrolyseur gegen den starken chemischen Potentialgradienten arbeiten muss, wie in [Fig. 2](#) veranschaulicht wird. Wenn ein reduzierendes Gas, wie beispielsweise Erdgas, an der Anodenseite anstelle von Luft verwendet wird, so lässt sich der chemische Potentialgradient über dem Elektrolyseur bis nahezu auf Null reduzieren oder sogar auf einen negativen Wert, so dass Sauerstoff leichter von der Kathodenseite zur Anodenseite gepumpt werden kann (bei geringerem Elektroenergieverbrauch), oder die Situation kann für die Spaltung von Wasser sogar spontan werden.

[0029] Nach der vorliegenden Erfindung, worin ein Erdgas-unterstützter Dampfelektrolyseur benutzt wird, sind 60 bis 70% der Elektroenergie des konventionellen Systems der [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) signifikant herabgesetzt. Zwei Lösungswege der vorliegenden Erfindung sind in den [Fig. 3–Fig. 4](#) und [Fig. 5–Fig. 6](#) veranschaulicht und werden nachfolgend detailliert beschrieben.

[0030] In dem ersten Lösungsweg, der in der Ausführungsform der [Fig. 3–Fig. 4](#) gezeigt ist, fördert ein geeigneter Katalysator, wie beispielsweise ein Ni-Cermet auf der Anodenseite des Elektrolyseurs die partielle Oxidation von Erdgas (CH_4) zu CO und Wasserstoff mit Hilfe des sich an der Anode entwickelnden molekularen Sauerstoffes. Das resultierende Gasmisch (CO + 2H_2), das auch als Syn-Gas bekannt ist, kann in bedeutenden technischen Prozessen eingesetzt werden, wie beispielsweise der Synthese von Methanol und flüssigen Brennstoffen. Das CO kann auch in Richtung auf CO_2 durch konventionelle Betriebsführung verschoben werden, um zusätzlichen Wasserstoff zu liefern. In diesem Prozess wird an beiden Seiten des Dampfelektrolyseurs Wasserstoff erzeugt. Die Gesamtreaktion ist dem Dampfreforming von Erdgas äquivalent. Bei dem Prozess des Dampfreformings wird die für die endotherme Reaktion benötigte Wärme durch Verbrennen eines Teils des Erdgases bereitgestellt. Von dem Einsatz von Elektroenergie in dem Lösungsweg mit dem Elektrolyseur mit einer Stromausbeute von fast 100% ist zu erwarten, dass ein Gesamtwirkungsgrad des Systems nahe an 90% erhalten wird, während der des Dampfreformingprozesses 65 bis 75% beträgt. Bei einem Vergleich mit einem konventionellen Elektrolyseur erzeugt die gleiche Menge des elektrischen Stroms in dem in [Fig. 3–Fig. 4](#) gezeigten Lösungsweg 4 Mal so viel Wasserstoff. Da darüber hinaus der größte Anteil an Energie für die Aufspaltung des Wassers von Erdgas bereitgestellt wird, ist der Verbrauch an Elektroenergie sehr gering und wird mit etwa $0,3 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$ geschätzt, was um etwa eine Größenordnung weniger ist, als die in dem vorgenannten Deutschen "Hot-Elly"-Prozess erforderliche Menge. Zusätzliche zu einem Ni-Cermet als Katalysator können andere Katalysatoren wie Rhodium und Ruthenium einbezogen werden. [Fig. 4](#), die eine Strom-Spannungs-Charakteristik zeigt, veranschaulicht eindeutig die Verringerung der Elektroenergie und die Erhöhung an nutzbarer Energie der Ausführungsform von [Fig. 3](#) im Vergleich zu der in [Fig. 2](#) gezeigten für den konventionellen Dampfelektrolyseur in [Fig. 1](#). In [Fig. 3](#) einbezogen ist eine CH_4 -Gaszufuhr **10** und eine Steuerung dafür, die mit **11** angegeben ist, sowie eine Steuerung **12** für Elektroenergieversorgung **13**.

[0031] In Abhängigkeit von den Bedingungen (Temperatur, Verhältnis von Wasserstoff zu Dampf) kann das Potential an der Anodenseite (Erdgasseite) klei-

ner sein als das Potential der Kathode (Dampfseite), in welchem Fall die Elektrolyse spontan ablaufen kann und es wird keine Elektroenergie für die Wasserspaltung benötigt. Das System wird in ähnlicher Weise wie eine Brennstoffzelle betrieben. Unter Verwendung eines gemischten Ionen/Elektronenleiters als Elektrolyt anstelle des konventionellen reinen Ionenleiters, der aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumdioxid hergestellt wird, ist kein äußerer Stromkreis erforderlich, wodurch das System erheblich vereinfacht wird. Der gemischte Leiter kann aus dotiertem Cerdioxid oder der Familie (La, Sr) (Co, Fe, Mn) O_3 hergestellt werden.

[0032] In dem zweiten Lösungsweg, der in der Ausführungsform der [Fig. 5–Fig. 6](#) gezeigt wird, wird Erdgas an der Anodenseite des Elektrolyseurs verwendet, um den Sauerstoff abzubrennen, der aus der Elektrolyse an der Kathodenseite entsteht, wodurch die Potentialdifferenz über der Elektrolyseurmembran verringert oder eliminiert wird. Der Elektroenergieverbrauch für diesen Lösungsweg wird bis etwa 35% der Systeme bekannter Ausführung verringert. Die direkte Verwendung von Erdgas anstelle von Elektroenergie zur Überwindung der chemischen Potentialdifferenz trägt zu einem Wirkungsgrad bis 60% im Bezug auf Primärenergie bei, während konventionelle Systeme einen Wirkungsgrad von bestenfalls 40% zeigen (unter Zugrundelegung eines mittleren Wirkungsgrades von 40% für die Umwandlung von Primärenergie zu Elektroenergie). Da darüber hinaus in dem neuen Prozess eine Einheit der Elektroenergie durch eine Energieeinheit im Erdgas zu einem Viertel der Kosten ersetzt wird, werden die Kosten für die Wasserstofferzeugung signifikant herabgesetzt. Darüber hinaus ist es bei der Ausführungsform der [Fig. 5–Fig. 6](#) über die Steuerungen **11'** und **12'** der CH_4 -Gaszufuhr **10'** und der Elektroenergieversorgung **13'** möglich, das Verhältnis zwischen der Elektroenergiezufuhr und der Erdgaszufuhr in Reaktion auf Schwankungen der relativen Preise von Erdgas und Elektrizität zu variieren. Beispielsweise lässt sich außerhalb der Strom-Spitzenbelastungszeit der Anteil an Erdgas verringern. Der Gewinn an nutzbarer Energie und die Verringerung der Leerlaufenergie der Ausführungsform von [Fig. 5](#) werden durch einen Vergleich von [Fig. 6](#) mit [Fig. 2](#) eindeutig veranschaulicht.

[0033] Es ist damit gezeigt worden, dass der Erdgas-unterstützte Hochtemperatur-Dampfelektrolyseur der vorliegenden Erfindung den Elektroenergieverbrauch um mehr als die erforderlichen 50% Verringerung absenkt, um die Elektrolyse mit dem Dampfreforming für die Wasserstofferzeugung wettbewerbsfähig zu machen, womit der Elektroenergieverbrauch um 65% geringer ist als er mit den Dampfelektrolyseursystemen bekannter Ausführung erreicht wird, wie beispielsweise dem Deutschen "Hot-Elly"-System. Da jetzt Wasserstoff aus der Wassere-

lektrolyse erzeugt werden kann, die ein sehr viel einfacherer Prozess als das Dampfreforming von Erdgas oder Kohlevergasung ist, wird die Wasserstoffherzeugung mit Hilfe der Wasserelektrolyse kommerziell mit den anderen Prozessen wettbewerbsfähig und ist als umweltfreundlich anzusehen. Aufgrund ihrer modularen Charakteristik stellen die Systeme der vorliegenden Erfindung eine Lösung für Wasserstoff-Erzeugungsnetze für örtliche Wasserstoff-Betankungsstellen, Haushaltsgeräte, Transport und bordeigene Wasserstoffherzeuger dar. Darüber hinaus lassen sich die Systeme der vorliegenden Erfindung bei der großtechnischen Erzeugung von Wasserstoff und/oder Syn-Gas für technische Anlagen oder für chemische Synthese einsetzen sowie als eine Quelle mit hohem Wirkungsgrad für einen sauberen Energiekraftstoff, nämlich Wasserstoff.

[0034] Obgleich spezielle Ausführungsformen, Materialien, Parameter, usw. veranschaulicht und/oder beschrieben worden sind, sind diese nicht einschränkend auszulegen. Für den Fachmann auf dem Gebiet sind Modifikationen und Änderungen offensichtlich und es gilt als selbstverständlich, dass die Erfindung lediglich durch den Geltungsbereich der beigefügten Patentansprüche beschränkt ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Erzeugen von Wasserstoff durch Wasserdampfelektrolyse unter Verwendung eines Wasserdampfelektrolyseurs, der eine Membran mit einer Kathodenseite und einer Anodenseite hat, welches Verfahren umfasst:

Inpositionbringen eines geeigneten Katalysators auf der Anodenseite, zur Unterstützung der partiellen Oxidation des Erdgases zu CO und Wasserstoff, durch ein Synthesegasgemisch;
Bereitstellen eines gemischten ionischen/elektronischen Leiters als einen Elektrolyten; und
Zuführen von Erdgas zur Anodenseite des Wasserdampfelektrolyseurs, um den Verbrauch an Elektroenergie zu senken.

2. Verfahren nach Anspruch 1, zusätzlich einschließend die Verschiebung des CO zu CO₂ zur Erzeugung von zusätzlichem Wasserstoff.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Zusatz des Erdgases zu einer Senkung des Verbrauchs an Elektroenergie führt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, zusätzlich einschließend das Variieren des Verhältnisses zwischen den Erdgas- und der Elektroenergiezuführungen in Reaktion auf Schwankungen der relativen Kosten von Erdgas und Elektroenergie.

5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Erdgas zum Abbrennen des aus der Elektrolyse an der Ka-

thodenseite resultierenden Sauerstoffes verwendet wird, wodurch die Potentialdifferenz über der Membran des Elektrolyseurs verringert oder eliminiert wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, worin sich der Katalysator aus einem Material zusammensetzt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ni-Cermets, Rhodium und Ruthenium.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin sich der gemischte Leiter aus dem Material zusammensetzt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus dotiertem Ceroxid und der Familie (La, Sr)(Co, Fe, Mn)O₃.

8. Erdgas-unterstützter Wasserdampfelektrolyseur zum Erzeugen von Wasserstoff, einschließend: eine Elektrolyseurmembran mit einer Kathodenseite und einer Anodenseite, wobei in der Anodenseite ein Katalysator einbezogen ist, einen Elektrolyt, zusammengesetzt aus einem gemischten ionischen/elektronischen Leiter, Mittel zum Zuführen eines Gases zur Kathodenseite, Mittel zum Zuführen eines Gases zur Anodenseite, Mittel zum Zuführen von Elektroenergie zur Kathodenseite und der Anodenseite zum Beheizen des zugeführten Gases und Mittel zum Zuführen von Erdgas zur Anodenseite.

9. Wasserdampfelektrolyseur nach Anspruch 8, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Ni-Cermets, Rhodium und Ruthenium.

10. Wasserdampfelektrolyseur nach Anspruch 9, zusätzlich einschließend Mittel zum Variieren der zu diesem zugeführten Elektroenergie und des Erdgases, das zur Anodenseite zugeführt wird.

11. Erdgas-unterstützter Wasserdampfelektrolyseur nach Anspruch 8, wobei sich der gemischte Leiter aus Material zusammensetzt, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus dotiertem Ceroxid und der Familie (La, Sr)(Co, Fe, Mn)O₃.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

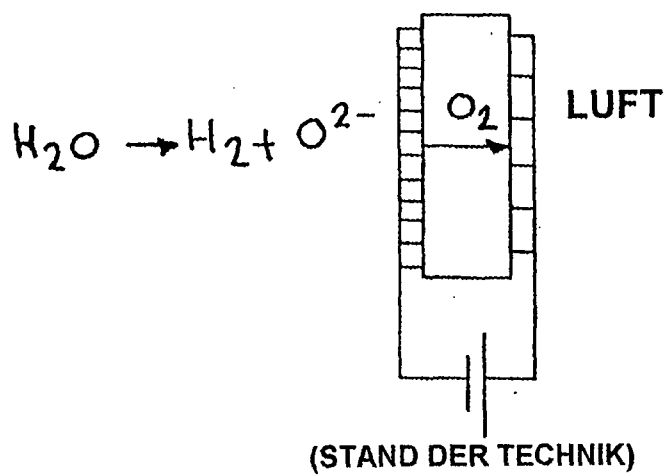


FIG. 1

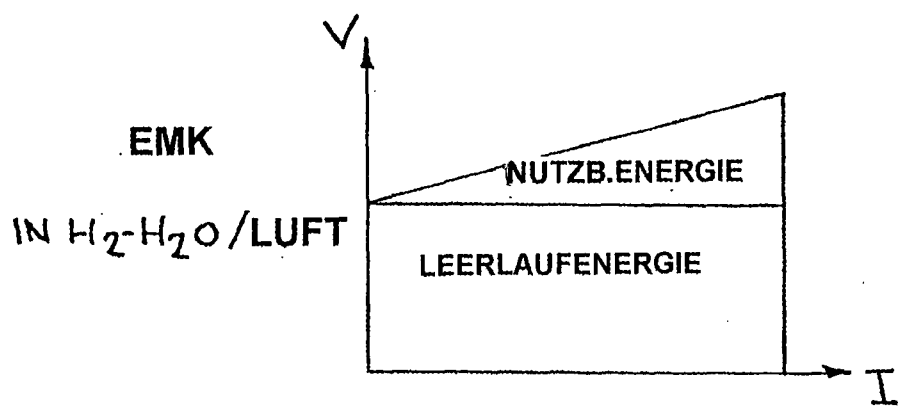


FIG. 2

(STAND DER TECHNIK)

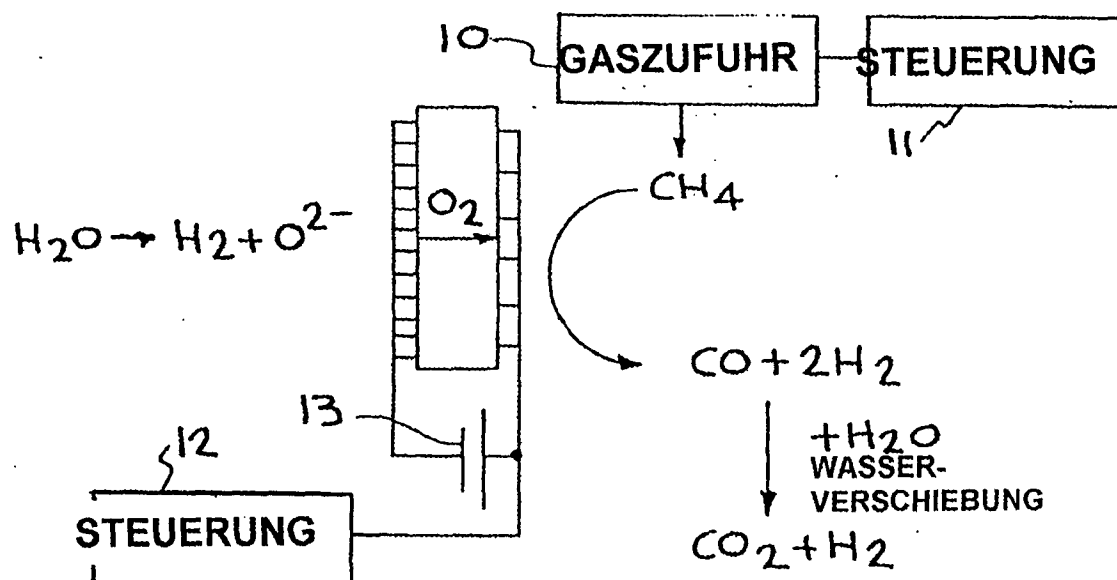


FIG. 3

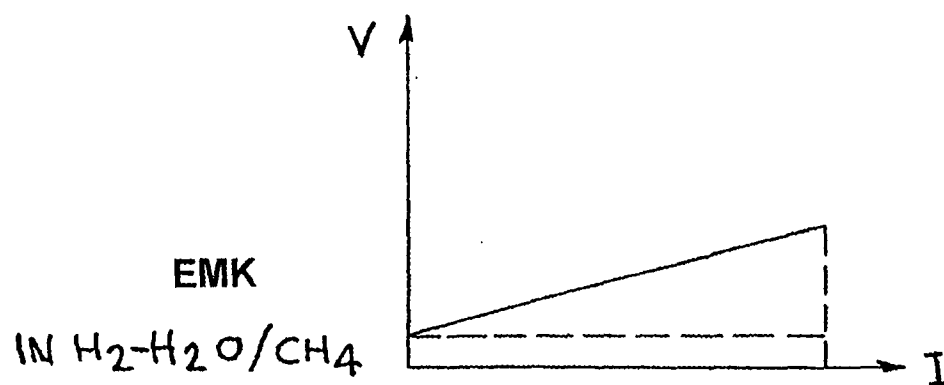


FIG. 4

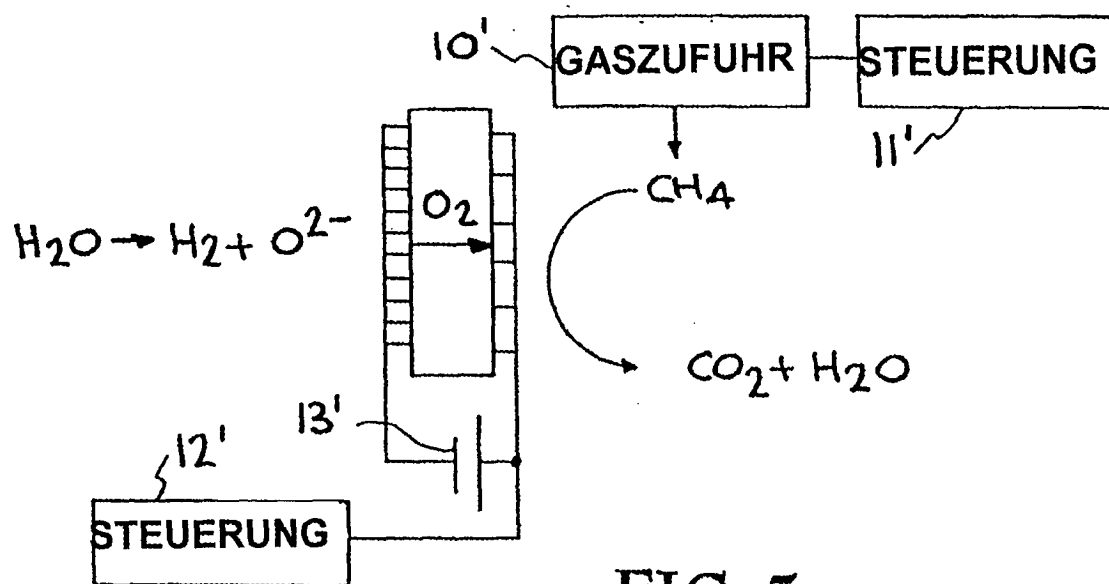


FIG. 5

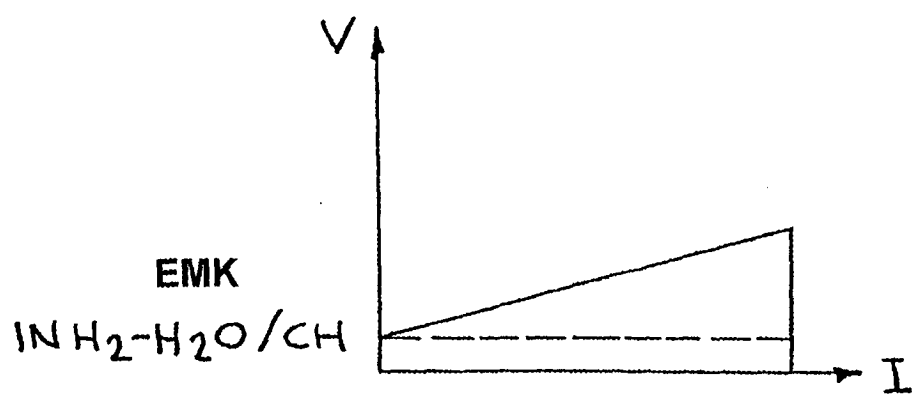


FIG. 6