



(10) **DE 10 2013 021 353 B3** 2015.01.15

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2013 021 353.3**
 (22) Anmeldetag: **16.12.2013**
 (43) Offenlegungstag: –
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **15.01.2015**

(51) Int Cl.: **H01M 8/06 (2006.01)**
C25B 1/04 (2006.01)
C25B 15/02 (2006.01)
H01M 8/04 (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Ing.-Büro für Bioresonanz & Umwelttechnik
 Werder, 14542 Werder, DE**

(72) Erfinder:
**Axmann, Jürgen, 14542 Werder, DE; Graf, Walter,
 Prof., Wien, AT**

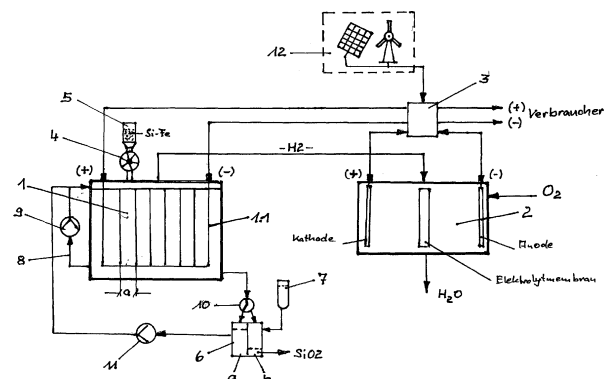
DE	20 2012 002 589	U1
DE	262 635	A
AT	27 666	B
EP	2 048 110	A1
EP	2 226 290	A2
WO	2012/ 034 549	A2
JP	2008- 156 679	A

(56) Ermittelte Stand der Technik:

DE	10 2005 053 781	B3
DE	27 39 957	A1
DE	195 33 097	A1
DE	10 2005 040 255	A1

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zum autarken Betrieb einer Brennstoffzelle**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum autarken Betrieb einer Brennstoffzelle mit elektrolytisch erzeugtem Wasserstoff-Gases, dessen Effizienz durch Aufgabe eines Silizium-Eisenpulvers als Energieträger in einer katalytischen Trockenzell-Wasserstoff-Elektrolyse leistungsabhängig zum Bedarf der Brennstoffzelle erzeugt wird, wobei wenigstens eine Plattenelektrode der Elektrolysezelle eine nanokatalytische TiO_2 -Beschichtung aufweist und der Wasserstoff ohne Silanbildung der Brennstoffzelle zugeführt wird.



Beschreibung

[0001] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren und Vorrichtung zum autarken Betrieb einer Brennstoffzelle unter Verwendung elektrolytisch erzeugten Wasserstoffgases auf der Basis eines Silizium-Eisen-Pulvers als Energieträger. Voraussetzung für den wirtschaftlichen Betrieb einer Brennstoffzelle ist die kontinuierliche und effektive Bereitstellung von Wasserstoff. Dieser sollte möglichst CO₂-neutral, Schadstofffrei und stabil verfügbar sein, womit die gegenwärtigen Nachteile der Wetter abhängigen Solar- und Windenergieerzeugung vermieden oder ausgeglichen werden können. Um eine ideale Energieversorgung zu erreichen ist die fakultative Einbindung von Kostengünstig erzeugten Ökostrom in eine an sich autark betreibbare Brennstoffzelle als Basis-Energiestation vernünftig und erstrebenswert.

[0002] Die Bemühungen zur industriellen Erzeugung von Wasserstoff haben bereits sehr frühzeitig eingesetzt. Mit AT 27 666 B wird beispielsweise ein elektrolytischer Apparat zur Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz oder wässriger Kochsalzlösung aus einer flüssigen (Quecksilber-)Kathode und für die Entfernung des Natriums aus dem gebildeten Amalgam als Natriumoxyd oder Ätznatron vorgeschlagen. In dem in zwei Abteilungen (Anoden- und Oxydationsraum) unterteilten Apparat ist u. a. vorgesehen, dass als oxydierendes Material kleine kantige Stückchen aus Eisen, Magneteisenerz oder Ferrosilizium im Oxydations-Raum eingesetzt wird. Diese Methode ist nach heutigen Maßstäben bzgl. der Wasserstoffausbeute nicht effektiv, auch fehlen nähere Angaben zur Wasserstoffproduktion. Die Umweltverträglichkeit ist ebenfalls kritisch zu sehen, da toxische Stoffe wie Amalgam, Blei- und Chlor-Verbindungen zum Einsatz kommen bzw. entstehen.

[0003] DE 27 39 957 A1 und DE 262 635 A betreffen beispielsweise die Gewinnung von Wasserstoff aus Ferro-Siliziumpulver (Silizium-Eisenpulver) und Alkalihydroxidlösung (insbes. NaOH- und KOH-Lösung). Dabei werden chemische Verfahren zur Wasserstoff- und Dampferzeugung (Hydrolyse, chemischer Generator) eingesetzt und kein Elektrolyseverfahren. Infolge der begleitenden Dampfentstehung ist die Wasserstoffausbeute und Effizienz vermindert. Eine Verbindung mit Drycell und Brennstoffzelle ist nicht vorgesehen.

[0004] Aus DE 195 33 097 A1 und DE 20 2012 002 589 U1 sind auch Vorrichtungen und Verfahren zur Energieversorgung entnehmbar, die eine Elektrolysezelle, eine Brennstoffzelle, einen Wasserstoffspeicher und eine zugehörige gemeinsame Steuerung umfassen. Dazu werden konventionelle Elektrolysezellen zur getrennten Erzeugung und Speicherung von Wasserstoff und Sauerstoff verwendet. Es erfolgt keine Siliziumzugabe zum Elektrolyt, um zusätzlich eine steuerbare und gesteigerte Wasserstoffproduktion zu erreichen. Damit ist auch keine autarke, allein auf Siliziumzufuhr ausgerichtete Energieversorgung, möglich.

[0005] In EP 2 048 110 A1 wird eine Energieerzeugungsvorrichtung beschrieben, die eine Einrichtung zur Erzeugung von Wasserstoffgas durch Hydrolyse umfasst, in der beispielsweise eine Alkalilösung und Siliziumpulver als Funktionsmaterial gespeichert sind. Das entstehende Wasserstoffgas wird einem Wasserstoffverbraucher, z. B. einer Brennstoffzellenbatterie, zugeführt. Bei diesem Verfahren wird keine effektive leistungsgeregelte Elektrolysezelle bzw. Drycell eingesetzt, um, zusätzlich zur dosierbaren Siliziumzufuhr, die Gesamt-Wasserstoffausbeute zu steuern und zu maximieren. Weiterhin gibt es keine Angaben zur Wasserstoffeffizienz bei den eingesetzten Funktionsmaterialien bzw. Elementen und es ist keine pH-Regelung zur optimalen Funktion und Verhinderung der kritischen Silan-Bildung vorgesehen.

[0006] Mit EP 2 226 290 A2 wird ein Verfahren beschrieben, das die Bereitstellung und den Einsatz eines Energieträgers für Fahrzeuge, vorzugsweise für Schiffe beinhaltet. Um einen CO₂-neutralen Treibstoff verfügbar zu haben, wird in einer ersten Ausführungsform als Energieträger Silizium in Pulverform vorgesehen. Durch eine chemische Reaktion, insbesondere einer Hydrolyse, wird Wasserstoff erzeugt, der in einer Brennstoffzelle in Zusammenwirken mit einer Lauge (hier NaOH oder NaHCO₃ angeführt) verstromt wird. Das entstehende Wasserglas oder Natriumsilikat wird in den Kreislauf zurückgeführt bzw. entsorgt. Als Energieträger kommt u. a. auch Si mit einem Anteil von 82%–92% zum Einsatz. Als Lauge wird eine 25%ige bis 40%ige NaOH-Lauge benutzt. Die Hydrolyse erfolgt in einem Temperaturbereich von 80°C bis 180°C. Dieses Verfahrensprinzip, das im Kern einen chemischen Hydrolyseaktor enthält, ist seit Anfang des 20. Jahrhunderts unter dem Namen „Schucker“ und „Silicol“ bekannt. Der Wasserstoff wurde hauptsächlich für die Befüllung von Luftschiffen und Ballonen verwendet. Nachteile sind relativ hohe Prozesstemperaturen, hoher Laugenverbrauch mit hoher Konzentration und aufwendigen Industriereaktoren.

[0007] In einer zweiten Ausführungsform nach EP 2 226 290 A2 wird Methanol aus Wasserstoff und CO₂ synthetisiert und als Treibstoff für einen Verbrennungsmotor verwendet. Damit soll ein CO₂-neutraler Betrieb erreicht werden. Anlagentechnisch und betriebswirtschaftlich ist die doppelte Energieträgerumwandlung (Er-

zeugung von Wasserstoff (H₂) und Umwandlung mit Kohlendioxid (CO₂) zu Methanol) aufwendig und minimiert den Gesamtwirkungsgrad erheblich.

[0008] Ein photo- und thermochemisches Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff und/oder Sauerstoff ist aus DE 10 2005 040 255 A1 zu entnehmen. Danach wird Wasser mit Siliciden, Silicid-ähnlichen Verbindungen, u. a. von Eisensiliciden (FeSi₂, FeSi) in Kontakt gebracht. Der freigesetzte Wasserstoff kann dann u. a. für Brennstoffzellen Verwendung finden. Diese Technologie erfordert den Einsatz künstlicher Lichtquellen (Heidelberger Apparatur) mit Lampen, die einen Emissionsbandbereich von 300 bis maximal 700 nm aufweisen und wenig effizient sind. Es wird hierbei keine effiziente Elektrolyse eingesetzt.

[0009] Aus DE 10 2005 053 781 B3 ist ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff zu entnehmen, bei dem zu den an der Oberfläche oxidierenden Siliziumkörnchen (hier das Abfallprodukt aus der Elektronikproduktion) Natronlauge zwischen 0,5% und 30% in einem unterstöchiometrischen Verhältnis und feinst gemahlene Quarzmehl als Kristallisationskern für das entstehende Siliziumoxid aufgegeben wird. Unter Abgabe von Wasserstoff reagiert damit Silizium mit dem Wasser vollständig zu Siliziumoxid. Hier wird ebenfalls keine Elektrolyse mit Katalysatoren eingesetzt, wodurch sich ein geringer Wirkungsgrad ergibt.

[0010] Mit WO 2012/034549 A2 wird auch ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und/oder Silan mittels Elektrolyse eines Elektrolyten vorgeschlagen, dem ein Element der IV. Hauptgruppe, vorzugsweise ein-germaßen fein gemahlene Silizium oder eine Siliziumverbindung, aufgegeben wird. Der Elektrolyt enthält ein Alkohol, insbesondere Methanol. Die Elektroden für die Elektrolyse sind verhältnismäßig komplex aufgebaut, beispielsweise in Form von Platten aus Nickel nach DIN LC-Ni99 (Ni 201) oder entsprechend beschichteten Trägermaterial. Von besonderem Nachteil ist bei diesem elektrolytischen Verfahren die gezielte Erzeugung von hochexplosiven Silanen mit speziellen Elektrolysebehälteraufbauten. Daraus ergibt sich ein hoher apparativer Aufwand, der aus sicherheits-technischer Sicht keine einfachen Standard-Elektrolyse Apparate zulässt, was vor allem mit erheblichen Kosten verbunden ist. Ein weiteres elektrolytisches Verfahren zur H₂-Produktion wird in JP 2008-156679 A beschrieben. Hierbei wird kein Si-Pulver in Verbindung mit Eisen und keine Katalysatoren verwendet, sondern es finden Si-Stäbe bzw. massive Körper Verwendung, wodurch der Prozess ineffizienter und weniger steuerbar wird.

[0011] Aufgabe und Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren einschließlich der dazu erforderlich Vorrichtung für einen autarken gattungsgemäßen Betrieb einer Wasserstoff-Brennstoffzelle zu entwickeln. Der autarke Betrieb der Brennstoffzelle soll in Kopplung mit einer Elektrolyse erfolgen und einen hohen Wirkungsgrad ermöglichen. Als potentieller Energieträger soll bei diesem Verfahren Silizium Verwendung finden. Dementsprechend ist eine höchstmögliche Ausbeute von Wasserstoff nahe dem theoretischen Erwartungswert zu erreichen, ohne dass eine negative Bildung von Silan zugelassen wird. Die Vorrichtung soll einen einfachen Aufbau besitzen, der kosteneffizient umsetzbar und für eine stationäre als auch für eine mobile Verwendung geeignet ist.

[0012] Das entwickelte und vorgeschlagene Verfahren ist durch die Merkmale nach Anspruch 1 gekennzeichnet. Die Vorrichtung (Elektrolyseapparatur) zum autarken Betrieb einer Brennstoffzelle umfasst die Merkmale im Anspruch 2 und die darauf bezugnehmenden Unteransprüche.

[0013] Wie im Anspruch 1 vorgeschlagen, wurde in überraschender Weise herausgefunden, dass mittels einfacher katalytischer Trockenzell-Wasserstoff-Elektrolyse (auch als Drycell bezeichnet) und dem Einsatz eines Katalysators, insbesondere mit einer nanokatalytischen TiO₂-Beschichtung und gegebenenfalls (ggf.) der Zugabe von Nano-Zeolith sowie einer getrennten pH- und Gasraten-Steuerung unter Zuhilfenahme einer dosierten Silizium-Eisenpulver-Aufgabe eine hocheffiziente Wasserstoffausbeute bewirkt wird, die deutlich über dem theoretischen Erwartungswert liegt. Dieser Erwartungswert bestimmt sich durch die chemische Reaktion $\text{Si} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2$ (Formel I), d. h., 1 g Si ergibt stöchiometrisch 1,7 Liter H₂, zuzüglich des elektrolytisch erzeugten H₂-Gases. Der optimale Bereich der Wasserstoff liefernden Silizium-Eisenmischung liegt bei einem Silizium-Anteil von 70% bis 99,9%, vorzugsweise zwischen 99% und 99,9%, bei einer Körnung der Mischung von 1 nm bis 200 µm, vorzugsweise bei einer Mischung von 75 µm bis 150 µm, die in den Elektrolyten kontinuierlich oder diskontinuierlich aufgegeben wird. Dabei gilt, je feiner die Körnung der Mischung, desto kräftiger und schneller ist die Reaktion. Das bedeutet, dass über die Zugabemenge und Körnung eine gezielte Steuerung der Gasausbeute erfolgen kann.

[0014] Als Elektrolyt wird eine Kalium- oder Natriumlauge mit einer niedrigen Konzentration von 3 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% vorgehalten. Das führt zu einer geringeren chemischen Belastung und einer einfacheren Bauweise der Elektrolyseapparatur, ohne dass sich ein spürbarer Wirkungsgradverlust ergibt.

[0015] Weiterhin hat sich gezeigt, dass der bei der Elektrolyse entstehende Sauerstoff günstigerweise in die chemische Reaktion nach Formel I einbezogen wird und/oder über das sich bildende Oxid SiO_2 ausfällt und demzufolge keine Trennung von H_2 und O_2 erfolgt. Im Ausgangsgas liegt so weitgehend reiner Wasserstoff vor, was nachweisbar ist. Um hierbei eine kritische Silanbildung auszuschließen wird durch eine separate pH-Steuerung und dosierte Wasserzufuhr geregelt, dass bei einer eventuellen Silanbildung sofort deren Abbau über die Reaktion $\text{SiH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Si}(\text{OH})_4 + 4\text{H}_2$ (Formel II) erfolgt.

[0016] Ein besonderer Verfahrensvorteil liegt auch darin begründet, dass die Elektrolyse bei atmosphärischem Normaldruck und Temperaturen zwischen 70°C und 100°C , vorzugsweise zwischen 85°C bis 95°C , effizient ablaufen kann. Mit einer zusätzlichen Zugabe von Zeolith kann die Erwärmung (Umwandlung von Bewegungs- in Wärmeenergie) des Elektrolyt gezielt und zeitunabhängig beeinflusst werden.

[0017] Eine weitere positive Besonderheit des Verfahrens besteht darin, dass die Elektrolysezelle mit wenigstens einer Nano-Titandioxid (TiO_2) beschichteten Edelstahlelektrode ausgestattet ist, die die Wasserstoffherzeugung wirksam beeinflusst. Dieser Effekt resultiert daraus, dass die TiO_2 -Partikel der Beschichtung über ein hohes Oberflächen/Volumen-Verhältnis verfügen, die eine beträchtliche katalytische Aktivität entfalten, sodass sich die Gasleistung der Elektrolyse maßgeblich erhöht.

[0018] Verfahrensgemäß ist weiterhin vorgesehen, dass die mit Kalium- bzw. Natriumoxid gesättigte Lauge in entsprechenden Zeitintervallen und einem pH-Wert > 7 aus der Elektrolysezelle in einen beigeordneten und angepasst dimensionierten Tank abgezogen und entsprechend der Reaktion $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{SiO}_2$ (Formel III) weitgehend zurückgewonnen wird. Nach dem Absetzen des freigesetzten SiO_2 und einem Nachspeisen eventuell bestehender Flüssigkeitsverluste an Lauge und ggf. Wasser aus einem angeschlossenen Vorratsbehälter wird die geklärte Lauge in den Prozess und damit in die Elektrolysezelle zurückgeführt. Danach wird aus der betreffenden Absetzkammer der abgesetzte SiO_2 -Schlamm ausgespült.

[0019] Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens umfasst eine katalytische Trockenzell-Wasserstoff-Elektrolysezelle (KWEZ) mit Plattenelektroden aus Edelstahl, bei der wenigstens eine Elektrode mit einer nanobeschichteten TiO_2 -Oberfläche ausgestattet ist. Die Anordnung der Plattenelektroden erfolgt entweder mit einem konstanten Abstand "a" von 0,8 mm bis 6 mm oder in einem variablen Abstand. Damit ist sichergestellt, dass der Elektrolyt mit der aufgegebenen Silizium-Eisenmischung unabhängig von deren Körnung innerhalb der Elektrolysezelle umgewälzt bzw. diese frei durchströmen kann. Weiterhin ist gewährleistet, dass alle Plattenelektroden gleichmäßig mit Elektrolyt umspült werden und eine Kurzschlussgefahr durch Zusetzen der Spalten zwischen den Plattenelektroden ausgeschlossen wird. Das Umwälzen innerhalb der Elektrolysezelle kann durch ein mechanisch oder magnetisch betätigtes Rührwerk unterhalb der Plattenelektroden oder über eine äußere Bypassleitung mit Umwälzpumpe erfolgen. Als geeignete Pumpe wird eine Schlauch-, Schnecken-, Zahnrad-, Drehschieber- oder auch Membranpumpe angesehen.

[0020] Die leistungsbezogene Beschickung der Elektrolysezelle mit Silizium-Eisenpulver und ggf. mit Zeolith-Pulver erfolgt, entsprechend dem Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle, vorzugsweise mittels einer Zellenrad- oder Drehschieberschleuse. Vorausgesetzt, die Grundlast für die Betriebsfähigkeit der Elektrolysezelle ist dabei gewährleistet. Die Schleuse wird im Intervall angesteuert, wobei eine Drehzahlregulierung möglich ist. Auch kann eine kontinuierliche Beschickung mit konstanter Drehzahl erfolgen.

[0021] Die Erfindung hat grundsätzlich den Vorteil, dass durch die Trockenzell-Wasserstoff-Elektrolyse in Verbindung mit wenigstens einer Plattenelektrode aus Edelstahl mit einer katalytischen TiO_2 -Oberflächenbeschichtung eine hocheffiziente Elektrolysezelle zur Verfügung steht, auf deren Basis unter Zugabe von Silizium-Eisenpulver als Energieträger eine maximale Wasserstofffreisetzung ($1,7 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ pro kg Si) erreichbar ist. Damit ist die Voraussetzung für einen autarken und effizienten Betrieb einer Brennstoffzelle gegeben und kann im Dauerbetrieb gefahren werden. Die zur Ausführung des Verfahrens vorgesehene Vorrichtung ist im Aufbau relativ einfach und kann kostengünstig als kompakte Apparatur ausgeführt werden, die auch für eine mobile Verwendung geeignet ist. Der erzeugte Strom ist CO_2 -frei und damit umweltneutral.

[0022] Ein positiver Effekt besteht auch darin, dass durch die Verwendung von Silizium-Eisenpulver als Energieträger in relativ einfacher Weise eine zeitunabhängige Leistungssteuerung der Elektrolyse entsprechend dem Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle erfolgen kann. Auch eine weitere Steigerung der Effizienz ist erreichbar, wenn bei diesem Verfahren zusätzlich regenerative (saubere) Energie aus Wind- und Solaranlagen zur Wasserstoffherzeugung genutzt wird. Insbesondere ist es damit möglich, zeitweiligen Überschuss an Wind- und Solarenergie als Pufferenergie zu speichern.

[0023] Die anliegende **Fig. 1** zeigt nochmals schematisch den prinzipiellen Aufbau der Elektrolyseapparatur in Kopplung mit einer Brennstoffzelle, die gleichfalls Gegenstand dieser Erfindung ist. Danach erfolgt in der katalytischen Wasserstoff-Elektrolysezelle **1**, die mit einer Kalium- oder Natriumlauge mit einer Konzentration von 3 Gew.-% bis ca. 5 Gew.-% befüllt ist, die standardgemäße Wasserstoff-Sauerstofferzeugung. Dabei wird durch die chemische Reaktion nach Formel I der Sauerstoff mit in die Elektrolyse einbezogen und/oder über das sich bildende Oxid SiO_2 ausgefällt. Damit fällt weitgehend reiner Wasserstoff (H_2) an, der zur Verstromung direkt in die Brennstoffzelle **2** überführt wird. Im Steuer- und Regelement **3** wird die für den Eigenbedarf und zur Leistungssteuerung der Elektrolysezelle **1** erforderliche elektrische Energie ausgekoppelt. Die übrige Energie wird in das Energieverbundnetz eingespeist oder dem Einzelverbraucher zur Verfügung gestellt.

[0024] Um einen autarken Betrieb der Brennstoffzelle zu gewährleisten, ist eine gezielte Steigerung der Wasserstofferzeugung geboten. Dazu wird aus dem Speicher **5** mit der Zellenradpumpe **4** Silizium-Eisenpulver abgezogen und in die Elektrolysezelle **1** unter Beachtung der Reaktionszeit – Vermeidung einer Überreaktion – portionsweise eingebracht. Die gleichmäßige Verteilung des Silizium-Eisenpulvers im Elektrolyt erfolgt durch ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Umwälzen. Hier mittels der Umwälzpumpe **9** über die Bypassleitung B. Vorstellbar ist auch ein integriertes Rührwerk in der Elektrolysezelle. Damit wird zugleich ein Zusetzen der Spalten a zwischen den Plattenelektroden **1.1** und die Kurzschlussgefahr weitgehend unterbunden. Das bei der Elektrolyse ausgefallene SiO_2 wird gemeinsam mit dem Elektrolyt in Intervallen aus der Elektrolysezelle **1** in den Tank **6** abgezogen und im Wechsel in der Absetzkammer **6a** oder **6b** deponiert. Die Zuschaltung der jeweiligen Absetzkammer **6a** oder **6b** erfolgt mit dem Stellhahn **10**. Eventuelle Flüssigkeitsverluste an Lauge oder Wasser werden aus dem Vorratsbehälter **7** eingespeist. Die überstehende Lauge wird danach von der Förderpumpe **11** in die Elektrolysezelle **1** zurückgepumpt, so dass innerhalb der Elektrolysezelle **1** ein konstantes Volumen an Elektrolyt gegeben ist.

[0025] In der Startphase der Elektrolysezelle **1** kann alternativ Wind- und/oder Solarenergie **12** oder auch Netzenergie über das Steuer- und Regelement in die Elektrolysezelle eingespeist werden. Ebenso besteht die Möglichkeit, Wind- und/oder Solarenergie **12** in Form von Wasserstoff zu speichern.

[0026] Das nachfolgend angeführte Beispiel belegt die erfolgreiche Anwendung des vorgeschlagenen Verfahrens zur autonomen Erzeugung von Wasserstoff und Strom. So generiert eine Drycell im Mittellastbereich bei 500 W ca. $6 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ -Mischgas (HHO-Gas) pro Tag (entsprechend $2/3 = 4 \text{ m}^3 \text{ H}_2$). Weitere 18 m^3 Wasserstoff werden durch 10 kg Silizium-Eisenpulver erzeugt (stöchiometrisch: $1 \text{ kg Si-Eisenpulver} = 1,7 \text{ m}^3 \text{ H}_2$). Mit ca. $18 \text{ m}^3 + 4 \text{ m}^3 = 22 \text{ m}^3 \text{ H}_2$ pro Tag werden so in einer Standard-Brennstoffzelle (Ballard) $1,2 \text{ kW}$ elektrische Leistung zuzüglich einer Wärmeleistung von $0,9 \text{ kW}$ erzeugt. Unter Einbezug des Eigenbedarfes der Elektrolysezelle für den Selbsterhalt verbleiben damit effektive $0,7 \text{ kW}$, was eine 100%ige Ausbeute des Silizium-Eisenpotentials bedeutet. Hierbei gilt festzustellen, dass dieses Wasserstoffpotential mit einem relativ geringen Verlust an Lauge erreichbar ist.

[0027] Diese Effizienz belegen entsprechende Laborversuche. Beispielsweise wurden in einem Test vom 12.10.2013 mit einer Corning-Zelle nachweislich die in der Tabelle (Si-Test mit Corning-Zelle) erfassten und im Diagramm (s. **Fig. 2**) eingetragenen Messwerte erreicht. So wurde dem Elektrolyt nach einer Aufheizphase von 20 min 1 g Fe-Si aufgegeben und damit $2,3 \text{ Liter H}_2$ erzeugt. Rechnerisch entspricht das einem Erwartungswert von $2,16 \text{ Liter H}_2$, wovon $0,88 \text{ Liter}$ auf die standardgemäße Elektrolyse und $1,28 \text{ Liter}$ auf das Si-H_2 -Adäquat entfallen. Nach 100 min erfolgte eine zweite Aufgabe von 1 g Si . Damit erhöht sich das Si-H_2 -Adäquat auf $2,56 \text{ Liter}$, was eine theoretisch erwartete Gesamt- H_2 -Menge von $6,76 \text{ Liter}$ ergibt. Das entspricht einem Verhältnis erzeugter H_2 -Menge zu dem Erwartungswert von $1,37$, d. h. einer Steigerungsrate von über 30%. Nach 180 min und einer Si -Aufgabe von $1,5 \text{ g}$ erhöhte sich das Si-H_2 -Adäquat auf $4,48 \text{ Liter}$ und damit auf eine theoretisch erwartete Gesamt- H_2 -Menge von $11,68 \text{ Liter}$. Am Versuchsende nach 220 min wurden bei konstantem Si-H_2 -Adäquat von $4,48 \text{ Liter}$ insgesamt $18,15 \text{ Liter H}_2$ erzeugt. Diese H_2 -Menge entspricht einem Energiegehalt von ca. 54 Wh ($1 \text{ l H}_2 = 0,09 \text{ g} \approx 3 \text{ Wh}$).

Si-Test mit Corning-Zelle

11. Test am 12.10.2013

1 g Fe-Si = 0,75 g Si

a)	b)	c)	d)	e)	f) = d + e	g) = b/f
Zeit	Erzeugter H ₂ Gesamt	Si-Zugabe	Si-H ₂ -Ad-äquat	H ₂ Gesamt durch Elektrolyse	Theoretisch erwartete Gesamt-H ₂ -Menge	Verhältnis erzeugter H ₂ zu Erwartungswert
[min]	[Liter]	[g]	[Liter]	[Liter]	[Liter]	
0	0,00	0	0	0,00	0,00	
20	2,3	1	1,28	0,88	2,16	1,06
40	3,9	0	1,28	1,76	3,04	1,28
60	5,28	0	1,28	2,64	3,92	1,35
80	6,69	0	1,28	3,52	4,80	1,39
100	9,27	1	2,56	4,20	6,76	1,37
120	10,69	0	2,56	5,12	7,68	1,39
140	12,01	0	2,56	5,97	8,53	1,41
160	13,4	0	2,56	6,93	9,49	1,41
180	15,6	1,5	4,48	7,20	11,68	1,34
200	16,9	0	4,48	8,13	12,61	1,34
220	18,15	0	4,48	8,95	13,43	1,35

Bezugszeichenliste

- 1** Elektrolysezelle
- 1.1** Plattenelektrode
- 2** Brennstoffzelle
- 3** Steuer- und Regelement
- 4** Zellenradschleuse
- 5** Vorratsbehälter
- 6** Tank
- 6a** Absetzkammer
- 6b** Absetzkammer
- 7** Vorratsspeicher
- 8** Bypassleitung
- 9** Umwälzpumpe
- 10** Stellhahn
- 11** Förderpumpe
- 12** Wind- und/oder Solarenergiepark
- a** Abstand der Plattenelektroden

Patentansprüche

1. Verfahren zum autarken Betrieb einer Brennstoffzelle in Kopplung mit einer Elektrolysezelle in der unter Verwendung einer Silizium-Eisenmischung als Energieträger zum Betrieb der Brennstoffzelle elektrolytisch Wasserstoff-Gas erzeugt wird, das in dem Elektrolyt, einer Kaliumhydroxidlauge (KOH) oder Natriumhydroxidlauge (NaOH) aufgegeben wird und nachfolgende Merkmale umfasst, nämlich dass

a) in der Elektrolysezelle (**1**) nahezu reiner Wasserstoff ohne Sauerstoffanteile und damit ohne Silan auf der Basis einer katalytischen Wasserstoff-Elektrolyse erzeugt wird,

- b) in den Elektrolyt kontinuierlich oder diskontinuierlich Silizium-Eisenpulver aufgegeben wird,
- c) das Silizium-Eisenpulver eine Körnung im Bereich von 1 nm bis 200 µm, insbesondere mit einer mittleren Korngröße von 100 µm, aufweist,
- d) die Aufgabe des Silizium-Eisenpulver leistungsspezifisch in Abhängigkeit des Wasserstoffbedarfs der Brennstoffzelle (2) erfolgt,
- e) die Aufgabe des Silizium-Eisenpulver und die Elektrolyse bei atmosphärischem Normaldruck erfolgt,
- f) die Reaktionstemperatur im Elektrolyt 70°–100°C, vorzugsweise 85°–95°C beträgt,
- g) dem Elektrolyt zur Wärmeentwicklung gegebenenfalls Zeolith zugegeben wird,
- h) die wässrige Lauge eine Konzentration von 3 Gew.-% bis 5 Gew.-% aufweist,
- i) der Elektrolyt bedarfsmäßig umgewälzt wird,
- j) der Elektrolyt gemeinsam mit dem Silizium-Eisenpulver mit wenigstens einer, mit TiO₂-beschichteten Elektrode, in Wirkkontakt gebracht wird,
- k) das in Folge der elektrochemischen Reaktion im Elektrolyt ausfallende Kalium- bzw. Natriumoxid bei einem pH-Wert > pH 7 abgezogen und geklärt wird,
- l) die Klärung in einem separaten Tank (6) erfolgt,
- m) auftretende Flüssigkeitsverluste an Lauge und ggf. Wasser beim Klärvorgang ausgeglichen werden,
- n) die überstehende ergänzte und aufgefrischte Lauge bedarfsbezogen in die Elektrolysezelle (1) zurückgefördert wird,
- o) die elektrische Betriebsenergie für die Elektrolyse leistungsabhängig vom Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle (2) und zur Grundlastsicherung aus der erzeugten Energie der Brennstoffzelle (2) ausgekoppelt wird,
- p) die elektrische Energie für den Prozessstart der Elektrolyse extern bereitgestellt wird,
- q) anfallende überschüssige elektrische Energie aus einem Wind- und/oder Solarenergiepark (12) zum Betrieb der Elektrolysezelle eingesetzt und zeitweilig als Wasserstoff gespeichert wird,
- r) die Elektrolysezelle (1) und Brennstoffzelle (2) regelungstechnisch über ein gemeinsames Steuer- und Regelement (3) in wechselseitigem Wirkkontakt stehen und die wesentlichen Steuergrößen der pH-Wert des Elektrolyts, die Energiemenge und der Wasserstoffbedarf sind, wobei der pH-Wert > pH 7 ist.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass zur Wasserstoffherzeugung eine katalytische Trockenzell-Wasserstoff-Elektrolysezelle (1) ohne Gasseparierung bereitgestellt ist, in der wenigstens eine Plattenelektrode (1.1) aus Edelstahl eine TiO₂-Beschichtung aufweist und dass die Elektrolysezelle (1) über eine Eingabevorrichtung für das Silizium-Eisenpulver und ggf. Zeolith verfügt und dass die Elektrolysezelle (1) mit einem Rührwerk oder einer Bypassleitung (8) mit Umlaufpumpe (9) ausgestattet ist und dass zum Ausfällen des anfallenden Kalium- oder Natriumoxids der Elektrolysezelle (1) ein separater Tank (6) zugeordnet ist, der über eine Ringleitung mit Förderpumpe (11) mit der Elektrolysezelle (1) verbunden ist und dass die Elektrolysezelle (1) mit der Brennstoffzelle (2) zur Wasserstoffüberleitung wirkverbunden ist und dass zur Prozesssteuerung der Elektrolysezelle (1) und der Brennstoffzelle (2) ein gemeinsames Steuer- und Regelement (3) zugeordnet ist.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Eingabevorrichtung eine Zellenrad-schleuse (4) oder eine Drehschieberschleuse mit Vorratsspeicher (5) für das Silizium-Eisenpulver und Zeolith ist.

4. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass das Rührwerk unterhalb der Plattenelektrode (1.1) mit einem elektromechanischen Antrieb angeordnet oder als Magnetrührwerk ausgebildet ist.

5. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass als Umlaufpumpe (9) in der Bypassleitung (8) eine Schlauch-, Zahnrad-, Membran- oder Zellenradpumpe bereitgestellt ist.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass der Tank (6) zur wechselseitigen Aufnahme des abgezogenen Elektrolyts und enthaltener Lauge zwei unabhängige Absetzkammern (6a, 6b) aufweist, die mit einem Vorratsbehälter (7) zur Nachspeisung von Lauge und Wasser wirkverbunden sind und dass die Zuschaltung der jeweiligen Absetzkammern (6a und 6b) mittels eines Stellhahns (10) erfolgt.

7. Vorrichtung nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, dass die Plattenelektroden (1.1) in konstanter Folge in einem Abstand „a“ von 0.8 bis 6 mm oder asymmetrisch in dieser Bandbreite variiert angeordnet sind.

Es folgen 2 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

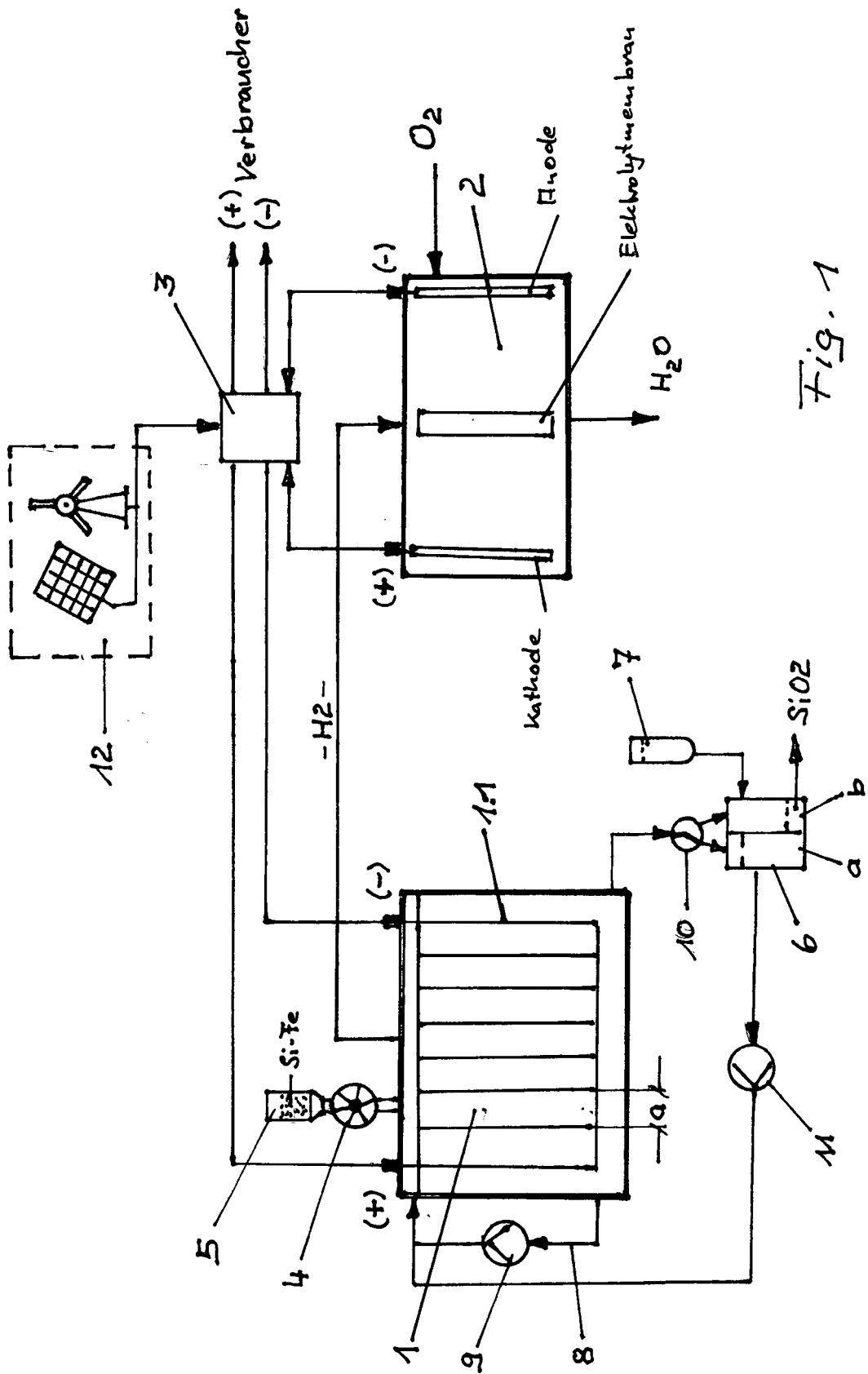


Fig. 1

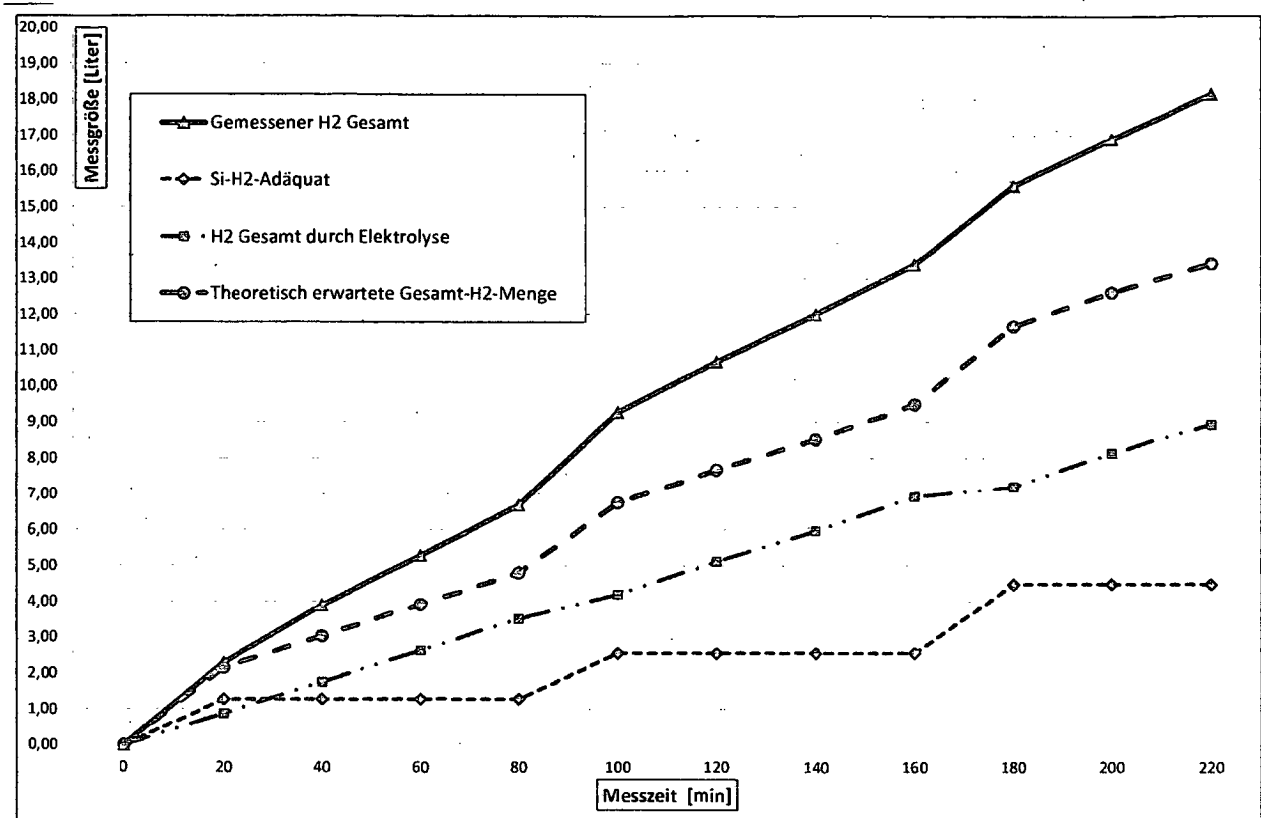


Fig. 2