



Europäisches  
Patentamt  
European  
Patent Office  
Office européen  
des brevets



(11)

EP 4 324 957 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**21.02.2024 Patentblatt 2024/08**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C25B 1/042 (2021.01) C25B 9/05 (2021.01)**  
**C25B 9/70 (2021.01) C25B 15/08 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **22020401.0**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C25B 1/042; C25B 9/05; C25B 9/70; C25B 15/08**

(22) Anmeldetag: **19.08.2022**

(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)**  
• **Technische Universität München**  
**80333 München (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Klein, Harald**  
**80290 München (DE)**  
• **Hemauer, Johanna**  
**80290 München (DE)**  
• **Fahr, Steffen**  
**80290 München (DE)**  
• **Peschel, Andreas**  
**82049 Pullach (DE)**

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

### (54) VERFAHREN UND ANLAGE ZUR HERSTELLUNG EINES WASSERSTOFF ENTHALTENDEN PRODUKTS

(57) Es wird ein Verfahren (100, 200, 300, 400) zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts (110) vorgeschlagen, wobei eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen (10) verwendet werden, der oder denen kathodenseitig ein Wasserstoff und unkondensierten Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas (101) zugeführt und ein mehr Wasserstoff und weniger unkondensierten Dampf als das Kathodenspeisegas (101) ent-

haltendes Kathodenentnahmegas (102) entnommen wird, und wobei das Kathodenspeisegas (101) unter Verwendung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenden Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) und von Prozessdampf (104) gebildet wird. Eine entsprechende Anlage ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

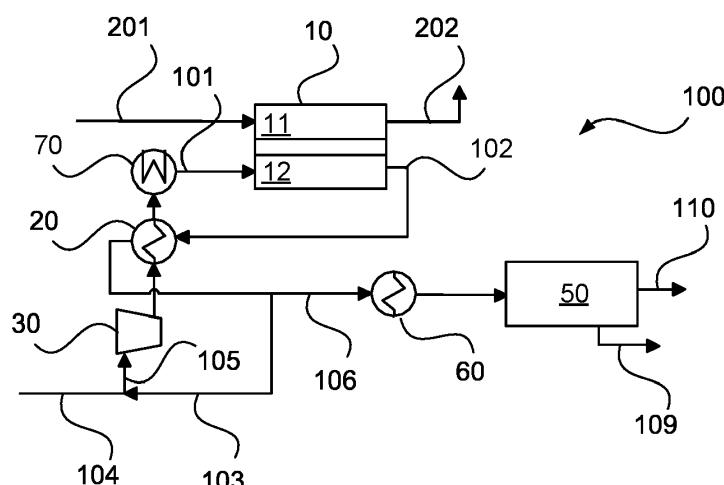


Fig. 2

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts unter Einsatz einer Festoxid-Elektrolysezelle.

**Hintergrund der Erfindung**

**[0002]** Die Herstellung von Wasserstoff unter Verwendung von Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen (engl. Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC) ist bekannt. Derartige Elektrolysezellen können als im "umgekehrten" Modus betriebene Brennstoffzellen angesehen werden, in denen Wasser (und/oder Kohlendioxid) unter Verwendung eines Festoxid- oder Keramikelektrolyten zu Wasserstoff (und/oder Kohlenmonoxid) und Sauerstoff umgesetzt wird. Bei der Herstellung von Wasserstoff durch Elektrolyse handelt es sich derzeit um das vielversprechendste Verfahren der Wasserstofferzeugung aus Wasser.

**[0003]** Der technische Hintergrund und Ausgestaltungen entsprechender Elektrolysen sind beispielsweise in den Absätzen [0019] bis [0024] der EP 3 766 831 A1 beschrieben, auf die an dieser Stelle ausdrücklich Bezug genommen wird, um ihren Inhalt in vollem Umfang in den vorliegenden Text aufzunehmen.

**[0004]** Bei der Hochtemperaturelektrolyse von Wasser mit einer sauerstoffionenleitenden Festoxid-Elektrolysezelle, reagiert an der Kathode ein Wassermolekül mit zwei Elektronen zu einem Wasserstoffmolekül und einem Sauerstoffion. An der Anode reagiert ein Sauerstoffion zu (mathematisch) einem halben Sauerstoffmolekül und zwei Elektronen. Die Sauerstoffionen sind die Ladungsträger.

**[0005]** Zur elektrochemischen Herstellung von Kohlenmonoxid aus Kohlendioxid kann ebenfalls eine Hochtemperaturelektrolyse, die unter Verwendung einer oder mehrerer Festoxid-Elektrolysezellen durchgeführt wird, zum Einsatz kommen. Hierbei bilden sich Sauerstoff auf der Anodenseite und Kohlenmonoxid auf der Kathodenseite. Beispielsweise wird auf die WO 2014/154253 A1, die WO 2013/131778 A2, die WO 2015/014527 A1 und die EP 2 940 773 A1 verwiesen.

**[0006]** Auch eine Koelektrolyse von Wasser und Kohlendioxid in entsprechenden Einrichtungen ist möglich. An der Kathode werden in derartigen Verfahren Wasserstoff und Kohlenmonoxid gebildet. Auch eine Koelektrolyse kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung jederzeit eingesetzt werden. Man erhält dann ein Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltendes Produkt (d.h. sogenanntes Synthesegas).

**[0007]** Die vorliegende Erfindung stellt sich die Aufgabe, die Herstellung von Wasserstoff bzw. Wasserstoff enthaltenden Produkten (ein Wasserstoff enthaltendes Produkt kann dabei ein Gemisch aus Wasserstoff und weiteren Komponenten oder reiner Wasserstoff sein) unter Einsatz von Festoxid-Elektrolysezellen zu verbessern.

sern.

**Offenbarung der Erfindung**

**[0008]** Vor diesem Hintergrund schlägt die vorliegende Erfindung ein Verfahren und eine Anlage zur Gewinnung eines wasserstoffhaltigen Produkts unter Einsatz einer Festoxid-Elektrolysezelle mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vor. Ausgestaltungen sind jeweils Gegenstand der abhängigen Ansprüche und der Beschreibung.

**[0009]** Ist nachfolgend von "einer" Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezelle im Singular die Rede, versteht sich, dass Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung typischerweise mit mehreren solcher Zellen realisiert sind, wobei entsprechende Zellen insbesondere Teil eines Zellstapels (Stacks) bekannter Art sein können, in denen solche Zellen in Mehrzahl vorhanden sind. In Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung können mehrere Stacks parallel eingesetzt werden. In einem derartigen Stack ist eine Vielzahl von Anordnungen aus jeweils Anode, Elektrolyt und Kathode bereitgestellt, die jeweils durch Trennplatten mit Kanälen voneinander getrennt sind. Die Kanäle sind typischerweise in der Ober- und Unterseite der Trennplatten jeweils parallel zueinander ausgebildet. Die Kanäle von Ober- und Unterseite sind zueinander in einem Winkel von beispielsweise 90° angeordnet und ermöglichen die Einspeisung bzw. Entnahme der jeweiligen Gase oder Gasgemische an der Anoden- und Kathodenseite. Sie sind dabei mit Einspeise- bzw. Sammelleitungen verbunden, die den gesamten Stapel versorgen.

**[0010]** Ist daher vorliegend von einer "Anodenseite" bzw. "Kathodenseite" einer Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezelle die Rede, können diese Begriffe auch die Kathodenseiten bzw. Anodenseiten der Zellen entsprechender Zellstapel in Summe bezeichnen. Ein dieser/diesen Kathodenseite(n) insgesamt zugeführtes Gasgemisch wird nachfolgend auch als "KathodenSpeisegas", ein der/den Kathodenseite(n) insgesamt entnommenes Gas nachfolgend auch als "Kathodenentnahmegas" bezeichnet. Entsprechendes gilt an der Anodenseite, d.h. auch für "Anodenspeisegas" bzw. "Anodenentnahmegas".

**[0011]** Wie bereits erwähnt, können Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen der eingangs erläuterten Art dazu eingesetzt werden, Wasser unter Einsatz von elektrischer Energie in Wasserstoff umzuwandeln. Da Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen bei Temperaturen von 550 oder 600 bis 950 °C arbeiten, muss das Wasser im Kathodenspeisegas als Dampf bereitgestellt werden.

**[0012]** Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen können bei oder nahe der thermoneutralen Spannung betrieben werden. Die thermoneutrale Spannung gibt dabei das Potential an, in der durch den Stromfluss entstehende Wärme gleich dem Wärmeverbrauch während der Zellreaktion ist. Die Wärmeenergiebilanz ist bei

der thermoneutralen Spannung gleich null.

**[0013]** In bestimmten Entwicklungen von Zellstapeln kann eine Dampfumwandlung pro Durchgang von 80% oder mehr erzielt werden. Die Dampfumwandlung ist jedoch aus technischen Gründen begrenzt, weshalb auch reale Werte von 50% oder weniger angegeben werden. So begrenzt bei hohem Dampfumsatz (geringem Dampfanteil im Gemisch) der Massentransport die Stromstärke. Die Stromstärke ist dann letztlich durch die Forderung nach einem thermoneutralen Betrieb begrenzt. Auch eine inhomogene Gasverteilung kann begrenzend wirken.

**[0014]** Typischerweise verlässt stets ein heißes Gemisch aus Wasserstoff und unkondensiertem Dampf einerseits bzw. sauerstoffreiche Luft andererseits die Zelle bzw. den Stack auf der Kathoden- bzw. Anodenseite (und damit als Kathoden- bzw. Anodenentnahmegas im hier verwendeten Sprachgebrauch).

**[0015]** Ein Teil des für die Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen benötigten Dampfes kann durch Wärmeintegration mit dem heißen Kathoden- und Anodenentnahmegas erzeugt werden. Zusätzlicher Dampf kann entweder importiert oder intern erzeugt werden, was Energie verbraucht.

**[0016]** Um eine Oxidation des Katalysators in den Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen zu verhindern, kann Wasserstoff nach Abkühlung, Abscheidung von Wasser und Verdichtung im Kathodenspeisegas teilweise zur Kathodenseite zurückgeführt werden. Details sind unten im Zusammenhang mit Figur 1 erläutert. Typische Werte für den molaren Anteil von Wasserstoff in dem Kathodenspeisegas liegen bei 10% oder mehr, so dass ein hoher Dampfumsatz bei Hochtemperatur- bzw. Festoxid-Elektrolysezellen für einen effizienten Prozess besonders wichtig ist.

**[0017]** Die Dampfumwandlung hängt jedoch, wie teilweise bereits angesprochen, von vielen Parametern ab, z.B. von der Temperatur, der Stromdichte und der Durchflussrate. Eine hohe Dampfumwandlung ist bei niedrigen Durchflussraten möglich; bei höheren Durchflussraten nimmt die Dampfumwandlung folglich ab. Die Stromdichte kann jedoch (bei hohen Durchflussraten) erhöht werden, so dass die Gesamtleistung der Zelle in Bezug auf die Wasserstoffproduktion pro Volumen bei thermoneutraler Spannung steigt. Dies ist besonders vorteilhaft im Sinne einer Reduktion der Investitionskosten.

**[0018]** Bei gängigen Verfahrenskonzepten wird das Kathodenentnahmegas abgekühlt, so dass der darin unkondensiert vorliegende Restdampf kondensiert und vom Wasserstoff getrennt werden kann. Auf diese Weise kann "trockener" Wasserstoff, der zudem aufgrund der Kondensation gekühlt vorliegt, erhalten werden. In diesem Zusammenhang erfolgt typischerweise eine Verdichtung.

**[0019]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird statt einer derartigen Rückführung eines Teils des gekühlten und trockenen Wasserstoffs aus dem Kathodenentnahmegas, insbesondere aus einer Verdichtungseinrichtung, der benötigte Wasserstoff durch Rückführung

eines Teils des heißen Kathodenentnahmegas aus unkondensiertem Dampf und Wasserstoff vor einer entsprechenden Kondensation bereitgestellt. Auf diese Weise kann in Ausgestaltungen der Erfindung ein Teil des nicht umgewandelten Dampfes zurückgewonnen bzw. weiter genutzt werden.

**[0020]** Es wird dabei ein Verfahren zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts, wie erwähnt beispielsweise von reinem oder im Wesentlichen reinem Wasserstoff, bei einer Koelektrolyse aber auch beispielsweise ein Synthesegas, vorgeschlagen. Bei dem vorgeschlagenen Verfahren wird bzw. werden eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen (in einem oder mehreren Stacks, wie zuvor erläutert) verwendet, der oder denen kathodenseitig ein Wasserstoff und unkondensierten Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas zugeführt und ein mehr Wasserstoff und weniger unkondensierten Dampf als das Kathodenspeisegas entnommen wird. Die jeweiligen Gehalte bzw. Verhältnisse zueinander richten sich dabei nach der Dampfumsetzung. Das Kathodenspeisegas kann beispielsweise 5 bis 20%, insbesondere 10 bis 15%, Wasserstoff und im Übrigen Dampf oder ein Gemisch aus Dampf, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid aufweisen. Der Wasserstoffgehalt im Kathodenentnahmegas, oder bei einer Koelektrolyse ein Summengehalt an Wasserstoff und Kohlenmonoxid, kann beispielsweise bei 30 bis 80%, insbesondere 50 bis 70%, liegen.

**[0021]** In dem hier vorgeschlagenen Verfahren wird das Kathodenspeisegas unter Verwendung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenden Teilmenge des Kathodenentnahmegas und von Prozessdampf gebildet. Wie erwähnt erfolgt also keine Dampfkondensation, sondern ein Teil des Restdampfs wird unkondensiert und insbesondere im heißen Zustand zurückgeführt.

**[0022]** Durch den Einsatz der vorliegenden Erfindung kann ein geringerer zusätzlicher Energieverbrauch für die Dampferzeugung erreicht werden, insbesondere falls kein Dampfimport vorhanden oder möglich ist.

**[0023]** Mit höheren Dampfmengen können an der Kathodenseite höhere Stromdichten und damit Wasserstoffproduktionsraten bei thermoneutralem Betrieb erreicht werden. Allerdings sinkt die Dampfumwandlung mit höheren Dampfmengen ab, so dass eine Rückführung, wie erfindungsgemäß vorgeschlagen, besonders vorteilhaft ist.

**[0024]** In einer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung ist vorgesehen, dass die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegas oder ein Teil hiervon und eine nicht bei der Bildung des Kathodenspeisegases verwendete, unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegas oder ein Teil hiervon einer gemeinsamen Abkühlung gegen das Kathodenspeisegas oder einen Teil hiervon unterworfen wird. Für diese Abkühlung kann insbesondere ein bekannter Feed-Effluent-Wärmetauscher verwendet wer-

den. Der Vorteil dieser Ausgestaltung besteht insbesondere darin, dass Hochtemperaturwärme zurückgewonnen wird und der Strombedarf in der Hochtemperaturelektrolyse und im Vorwärmer der Kathode reduziert werden können. Bei einer Rückführung nach einer gemeinsamen Abkühlung können ggf. auch geringere Anforderungen an den Verdichter bzw. Ejektor gestellt werden als in Fällen, in denen der Strom vor der Abkühlung mit heißem Prozessgas zusammengeführt und verdichtet bzw. in den Ejektor eingespeist, bzw. eine Verdichtung vor der Zusammenführung durchgeführt wird.

**[0025]** Feed-Effluent-Wärmetauscher (engl. Feed-Effluent Heat Exchangers, FEHE) werden häufig in Reaktoren, beispielsweise zur Durchführung von exothermen adiabatischen Hochtemperaturreaktionen, insbesondere bei Rohrreaktorsystemen, eingesetzt, um Energie zurückzugewinnen. Ein heißes, aus dem Reaktor strömendes Medium wird in einem entsprechenden Feed-Effluent-Wärmetauscher genutzt, um die gesamte oder einen Teil der Energie zu liefern, die zum Vorwärmen des Reaktoreinsatzes auf die optimale Reaktoreintrittstemperatur erforderlich ist. Zur Temperaturregulation sind unterschiedliche Konzepte einsetzbar, die auch in Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung zum Einsatz kommen können. Beispielsweise kann ein Bypass um den Feed-Effluent-Wärmetauscher herumgeleitet werden, es können jedoch auch zusätzliche, einstellbare Heiz- oder Kühlreinrichtungen, beispielsweise zwischen Feed-Effluent-Wärmetauscher und Reaktor, eingesetzt werden.

**[0026]** Für die Regelung der Reaktoreintrittstemperatur ist eine Reihe von Kontrollstrukturen bekannt, die ebenfalls in Ausgestaltungen der Erfindung einsetzbar sind. Entsprechende Kontrollstrukturen sind auch für die dynamische Leistung entscheidend, da entsprechende Systeme aufgrund der positiven Rückkopplung von Energie aus dem Reaktor zurück in das Vorwärmesystem instabil sein können. Insbesondere kann eine entsprechende Regelungsstruktur Einfluss auf einen Bypass um den Feed-Effluent-Wärmetauscher, falls vorhanden, bzw. eine Kühls- oder Heizleistung der Heiz- oder Kühlreinrichtung, falls vorhanden, nehmen.

**[0027]** Diese Ausgestaltung kann weiter umfassen, dass die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon nach der gemeinsamen Abkühlung mit dem Prozessdampf oder einem Teil hiervon zu einem Sammelstrom vereinigt wird.

**[0028]** Entweder kann hierbei vorgesehen sein, dass der Sammelstrom nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter unterworfen wird, es kann aber auch sein, dass der Sammelstrom durch Einspeisen in einen Ejektor gebildet wird. In beiden Fällen, d.h. der Verwendung eines Verdichters oder Ejektors, ist aber auch eine Vereinigung stromab hiervon möglich, d.h. die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases kann vor der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter unterworfen oder in einen Ejektor eingespeist werden. Je nach

Bedarf können Kombinationen aus Verdichtern und Ejektoren eingesetzt werden, um einen geforderten Druck zu erzielen.

**[0029]** Bei einem Ejektor wird ein druckbeaufschlagtes Medium, im vorliegenden Fall der Prozessdampf oder ein Teil hiervon, typischerweise durch eine Venturi-Düse geführt. Das druckbeaufschlagte Medium wird dabei in der Venturi-Düse weiter druckbeaufschlagt und beschleunigt. Nach Passieren der Venturi-Düse entspannt sich das beschleunigte, druckbeaufschlagte Medium und es entsteht ein Unterdruck. Mittels dieses Unterdrucks kann ein weiteres Medium (im vorliegenden Fall die rückgeführte Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon) angesaugt werden.

**[0030]** In einer alternativen Ausgestaltung zu der oben erwähnten gemeinsamen Abkühlung, beispielsweise in dem Feed-Effluent-Wärmetauscher, ist nur eine Abkühlung des Anteils des Kathodenentnahmegases, das nicht rückgeführt wird, vorgesehen. Es wird also eine nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete, un kondensierte Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon, nicht aber die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon, gegen den Prozessdampf oder einem Teil hiervon abgekühlt, wobei erwärmer Prozessdampf gebildet wird. Diese Alternative hat den Vorteil, dass der Wärmetauscher kleiner ausgeführt werden kann.

**[0031]** Die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon und der erwärmte Prozessdampf oder ein Teil hiervon können in dieser Ausgestaltung einer Vereinigung zu einem Sammelstrom unterworfen werden.

**[0032]** Wiederum kann hierbei vorgesehen sein, dass der Sammelstrom nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter unterworfen wird, es kann aber auch sein, dass der Sammelstrom durch Einspeisen in einen Ejektor gebildet wird. Auch hier kann aber alternativ vorgesehen sein, dass die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases vor der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter unterworfen oder in einen Ejektor eingespeist wird. Je nach Bedarf können Kombinationen aus Verdichtern und Ejektoren eingesetzt werden, um einen geforderten Druck zu erzielen.

**[0033]** Die nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon kann in Ausgestaltungen der Erfindung einer Wasserabscheidung unterworfen werden, um auf diese Weise das wasserstoffhaltige Produkt zu bilden. Dies kann grundsätzlich wie in bekannten Verfahren erfolgen, so dass hierzu keine weiteren Erläuterungen erforderlich sind.

**[0034]** Das Kathodenspeisegas, das Kathodenentnahmegas, die zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete Teilmenge des Kathodenentnahmegases

und die nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases verwendete weitere Teilmenge des Kathodenspeisegases können auch Kohlendioxid aufweisen, das in der einen oder in den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird, und das in bekannter Weise in die entsprechenden Stoffströme übergeht. Die Umsetzung des Kohlendioxids erfolgt dabei nur teilweise, so dass das Kathodenentnahmegas Kohlenmonoxid und Kohlendioxid enthält. Das bedeutet, dass das Wasserstoff enthaltende Produkt auch Synthesegas sein kann und ein Teil des Kohlenmonoxids in dem Kathodenentnahmegas ebenfalls in das Kathodenspeisegas zurückgeführt wird. Die Erfindung kann also auch im Zusammenhang mit einer entsprechenden Koelektrolyse realisiert sein. Hierbei kann insbesondere auch vorgesehen sein, dass frisch eingesetztes Kohlendioxid über den Prozessdampf zugeführt wird. Mit anderen Worten kann immer dann, wenn hier von "Prozessdampf" die Rede ist, auch kohlendioxidhaltiger Prozessdampf gemeint sein.

**[0035]** In der einen oder in den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen bzw. einem oder mehreren Stacks in einer entsprechenden Anlage kann 40 bis 80% oder 40 bis 60% der in dem Kathodenspeisegas zugeführten Dampfmenge umgesetzt werden. Die Vorteile der vorliegenden Erfindung umfassen einen höheren Wirkungsgrad aufgrund von Energieeinsparungen durch verbesserte Wärme- und Stoffintegration, wobei sich diese Vorteile insbesondere dann, wenn die Dampumwandlung gering ist und um 50% liegt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurden unterschiedliche Konfigurationen und Ausgestaltungen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf die Systemeffizienz (bezogen auf den oberen Heizwert) untersucht. Bei einer konventionellen Rückführung von trockenem Wasserstoff bei einer Dampfkonversion von 50% ergab sich eine Systemeffizienz von 0,769, die sich in einer Ausgestaltung der Erfindung mit Verdichter und Rückführung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenden Teilmenge des Kathodenentnahmegases und einer Dampfkonversion von 50% auf 0,798 erhöhte. Eine geringfügig geringere Systemeffizienz von 0,793 ergab sich unter gleichen Bedingungen, jedoch dem Einsatz eines Ejektors.

**[0036]** Die eine oder die mehreren Festoxid-Elektrolysezellen kann bzw. können auf einem Druckniveau von 1 bis 30 bar, insbesondere 1 bis 7 bar Absolutdruck, betrieben werden. Insbesondere liegt die Untergrenze des Betriebsdruckbereichs geringfügig oberhalb des Atmosphärendrucks, beispielsweise bei 10, 50, 100 oder 500 mbar Überdruck.

**[0037]** Eine Anlage zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung, wobei die Anlage eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen aufweist, wobei die Anlage dafür eingerichtet ist, der einen oder den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen kathodenseitig ein Wasserstoff und unkondensierten Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas zuzuführen und ein mehr Wasserstoff und

weniger unkondensierten Dampf als das Kathodenspeisegas enthaltendes Kathodenentnahmegas zu entnehmen, und wobei die Anlage dafür eingerichtet ist, das Kathodenspeisegas unter Verwendung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenden Teilmenge des Kathodenentnahmegas und von Prozessdampf zu bilden.

**[0038]** Zu weiteren Merkmalen und Vorteilen einer entsprechenden Anlage und Ausgestaltungen hiervon sei auf die obigen Erläuterungen betreffend das erfindungsgemäß vorgeschlagene Verfahren und seine Ausgestaltungen ausdrücklich verwiesen, da diese hierfür in gleicher Weise gelten.

**[0039]** Entsprechendes gilt auch für eine Anlage, die gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung dazu eingerichtet ist, ein Verfahren gemäß einer beliebigen Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung durchzuführen.

#### Kurze Beschreibung der Zeichnung

**[0040]** Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend rein beispielhaft unter Bezugnahme auf die beigelegte Zeichnung beschrieben, wobei

Figur 1 ein nicht erfindungsgemäßes Verfahren veranschaulicht,

Figur 2 ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung veranschaulicht,

Figur 3 ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung veranschaulicht,

Figur 4 ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung veranschaulicht, und

Figur 5 ein Verfahren gemäß einer Ausgestaltung der Erfindung veranschaulicht.

#### Ausführungsformen der Erfindung

**[0041]** Die nachfolgend beschriebenen Ausführungsformen werden lediglich zu dem Zweck beschrieben, den Leser beim Verständnis der beanspruchten und zuvor erläuterten Merkmale zu unterstützen. Sie stellen lediglich repräsentative Beispiele dar und sollen hinsichtlich der Merkmale der Erfindung nicht abschließend und/oder beschränkend betrachtet werden. Es versteht sich, dass die zuvor und nachfolgend beschriebenen Vorteile, Ausführungsformen, Beispiele, Funktionen, Merkmale, Strukturen und/oder anderen Aspekte nicht als Beschränkungen des Umfangs der Erfindung, wie er in den Ansprüchen definiert ist, oder als Beschränkungen von Äquivalenten zu den Ansprüchen zu betrachten sind, und

dass andere Ausführungsformen verwendet und Änderungen vorgenommen werden können, ohne vom Umfang der beanspruchten Erfindung abzuweichen.  
**[0042]** Unterschiedliche Ausführungsformen der Erfin-

dung können weitere zweckmäßige Kombinationen der beschriebenen Elemente, Komponenten, Merkmale, Teile, Schritte, Mittel usw. umfassen, aufweisen, aus ihnen bestehen oder im Wesentlichen aus ihnen bestehen, auch wenn solche Kombinationen hier nicht spezifisch beschrieben sind. Darüber hinaus kann die Offenbarung andere Erfindungen umfassen, die gegenwärtig nicht beansprucht sind, die aber in Zukunft beansprucht werden können, insbesondere wenn sie vom Umfang der unabhängigen Ansprüche umfasst sind.

**[0043]** Erläuterungen, die sich auf Vorrichtungen, Apparate, Anordnungen, Systeme usw. gemäß Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung beziehen, können auch für Verfahren, Prozesse, Methoden usw. gemäß den Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelten und umgekehrt. Gleiche, gleich wirkende, in ihrer Funktion einander entsprechende, baulich identisch oder vergleichbar aufgebaute Elemente, Verfahrensschritte usw. können mit identischen Bezugszeichen angegeben sein.

**[0044]** In Figur 1 ist ein nicht erfindungsgemäßes Verfahren veranschaulicht.

**[0045]** In dem Verfahren gemäß Figur 1, auf dessen Elemente bzw. verwendete Komponenten auch nachfolgend mit identischen Bezugszeichen verwiesen wird, wird eine Festoxid-Brennstoffzelle 10 bzw. ein oder mehrere entsprechender Stacks mit einer Anodenseite 11 und einer Kathodenseite 12 verwendet.

**[0046]** Das Verfahren dient zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts 110, wobei eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen 10, insbesondere in einem entsprechenden Stack, verwendet werden. Einer Anodenseite 11 wird dabei ein Anodenentsahmegas 201, beispielsweise Luft, zugeführt, und von der Anodenseite 11 wird ein entsprechender Anodenentnahmegas 202 abgezogen.

**[0047]** An der Kathodenseite 12 wird dagegen ein Wasserstoff und unkondensierter Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas 101 zugeführt und ein mehr Wasserstoff und weniger unkondensierter Dampf als das Kathodenspeisegas 101 entnommen. Wie in Figur 1 veranschaulicht, wird das Kathodenentnahmegas 102 einem Wärmetausch 20 mit dem Kathodenspeisegas 101 in einem Feed-Effluent-Wärmetauscher unterworfen. In einer Wärmeintegration 60 kann beispielsweise Dampf erzeugt werden. Beliebige andere Möglichkeiten der Wärmeintegration 60 können realisiert sein. So kann Dampf erzeugt und einem weiteren Wärmeübertrager auch noch Wasser vorgewärmt werden, das dann in einem entsprechenden Verdampfer verdampft wird. Die Wärmeintegration 60 erfolgt, bevor in einer stufenweisen Verdichtung und Abkühlung 50 eine Kondensation von Wasser 109 vorgenommen wird, so dass ein Wasserstoffstrom bzw. ein Wasserstoff enthaltendes Gasgemisch als Produkt 110 verbleibt.

**[0048]** Ein Teilstrom 108 des trockenen und verdichten Wasserstoffs wird mit Prozessdampf 104 zu einem

Sammelstrom 105 vermischt, dann dem Wärmetausch 20 und einem weiteren Wärmetausch 70 unterworfen, und der Kathodenseite als das erwähnte Kathodenspeisegas 101 wieder zugeführt.

**[0049]** In den Figuren 2 bis 5 sind Verfahren gemäß Ausgestaltungen der Erfindung schematisch veranschaulicht und insgesamt mit 100, 200, 300 und 400 bezeichnet.

**[0050]** Im Unterschied zu dem in Figur 1 veranschaulichten Verfahren wird das Kathodenspeisegas 101 hier jeweils unter Verwendung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenden Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102 und des Prozessdampfs 104 gebildet.

**[0051]** In den in Figuren 2 und 3 veranschaulichten Verfahren 100 und 200 wird dabei die zur Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102 und eine nicht bei der Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete, unkondensierte Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge 106 des Kathodenentnahmegases einer gemeinsamen Abkühlung 20 gegen das Kathodenspeisegas 101 unterworfen. Ferner werden hierbei die zur Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102 und der Prozessdampf 104 stromauf der gemeinsamen Abkühlung 20 einer Vereinigung zu dem Sammelstrom 105 unterworfen.

**[0052]** In dem in Figur 2 veranschaulichten Verfahren 100 wird der Sammelstrom 105 nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter 30 unterworfen, wohingegen die Vereinigung in der in Figur 3 veranschaulichten Ausgestaltung des Verfahrens 200 durch Einspeisen in einen Ejektor 40 erfolgt.

**[0053]** Die in den Figuren 4 und 5 veranschaulichten Ausgestaltungen bzw. Verfahren 300 und 400 umfassen, dass eine nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete, unkondensierte Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegases 106, nicht aber die zur Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102, gegen den Prozessdampf (ggf. mit Anteilen von Kohlendioxid) 104 abgekühlt wird, wobei erwärmter Prozessdampf 107 gebildet wird. Die zur Bildung des Kathodenspeisegases 101 verwendete Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102 und der erwärmte Prozessdampf 107 werden einer Vereinigung zu dem Sammelstrom 105 unterworfen.

**[0054]** In dem in Figur 4 veranschaulichten Verfahren 300 wird der Sammelstrom 105 nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter 30 unterworfen, wohingegen die Vereinigung in der in Figur 5 veranschaulichten Ausgestaltung des Verfahrens 400 durch Einspeisen in einen Ejektor 40 erfolgt.

**[0055]** Wenngleich in sämtlichen der vorstehend veranschaulichten Ausgestaltungen, d.h. in den Verfahren 100, 200, 300 und 400 die Wärmeintegration 60 bzw. ein entsprechender Dampferzeuger stromab des Wärme-

tauschs 20, d.h. stromab eines Feed-Effluent-Wärmetauschers, veranschaulicht ist, kann es in bestimmten Fällen, insbesondere im Fall einer Koelektrolyse mit Synthesegas im Kathodenentnahmegas, vorteilhaft sein, einen entsprechenden Dampferzeuger stromauf des Feed-Effluent-Wärmetauschers anzurufen. Dies kann insbesondere eine schnelle Abkühlung sicherstellen und Weiterreaktionen verhindern. Die Rückführmenge, d.h. die unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltende Teilmenge 103 des Kathodenentnahmegases 102 kann dabei stromauf eines entsprechenden Dampferzeugers oder auch zwischen Dampferzeuger und Feed-Effluent-Wärmetauscher abgezogen werden.

### Patentansprüche

1. Verfahren (100, 200, 300, 400) zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts (110), wobei eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen (10) in einem oder mehreren Elektrolysestapeln verwendet werden, der oder denen kathodenseitig ein Wasserstoff und unkondensierten Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas (101) zugeführt und ein mehr Wasserstoff und weniger unkondensierten Dampf als das Kathodenspeisegas (101) enthaltendes Kathodenentnahmegas (102) entnommen wird, und wobei das Kathodenspeisegas (101) unter Verwendung einer unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltenen Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) und von Prozessdampf (104) gebildet wird.
2. Verfahren (100, 200) nach Anspruch 1, bei dem die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) oder ein Teil hiervon und eine nicht bei der Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete, unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge (106) des Kathodenentnahmegases oder ein Teil hiervon einer gemeinsamen Abkühlung (20) gegen das Kathodenspeisegas (101) oder einen Teil hiervon unterworfen wird.
3. Verfahren (100, 200) nach Anspruch 2, bei dem die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) oder ein Teil hiervon nach der gemeinsamen Abkühlung (20) mit dem Prozessdampf (104) oder einem Teil hiervon zu einem Sammelstrom (105) vereinigt wird.
4. Verfahren (100) nach Anspruch 3, bei dem der Sammelstrom (105) nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter (30) unterworfen oder durch Einspeisen in einen Ejektor (40) gebildet wird.
5. Verfahren (100) nach Anspruch 3, bei dem die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwende-
- 5 te Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) vor der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter (30) unterworfen oder in einen Ejektor eingespeist wird.
6. Verfahren (300, 400) nach Anspruch 1, bei dem eine nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete, unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthaltende weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegases (106) oder ein Teil hiervon, nicht aber die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) oder ein Teil hiervon gegen den Prozessdampf (104) oder einem Teil hiervon abgekühlt wird, wobei erwärmter Prozessdampf (107) gebildet wird.
7. Verfahren (300, 400) nach Anspruch 6, bei dem die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) oder ein Teil hiervon und der erwärmte Prozessdampf (107) oder ein Teil hiervon einer Vereinigung zu einem Sammelstrom (105) unterworfen werden.
8. Verfahren (300) nach Anspruch 7, bei dem der Sammelstrom (105) nach der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter (30) unterworfen oder durch Einspeisen in einen Ejektor (40) gebildet wird.
9. Verfahren (300, 400) nach Anspruch 7, bei dem die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) vor der Vereinigung einer Verdichtung in einem Verdichter (30) unterworfen oder in einen Ejektor eingespeist wird
10. Verfahren (100, 200, 300, 400) nach einem der Ansprüche 2 bis 9, bei dem die nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete weitere Teilmenge des Kathodenentnahmegases (106) oder ein Teil hiervon einer Wasserabscheidung (50) unterworfen wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 10, bei dem das Kathodenspeisegas (101), das Kathodenentnahmegas (102), die zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegases (102) und die nicht zur Bildung des Kathodenspeisegases (101) verwendete weitere Teilmenge (106) des Kathodenspeisegases (101) Kohlendioxid aufweisen, das in der einen oder in den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen (10) zu Kohlenmonoxid umgesetzt wird.
12. Verfahren (100, 200, 300, 400) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem in der einen oder in den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen (10) 40 bis

60% der in dem Kathodenspeisegas (101) zugeführten Dampfmenge umgesetzt wird.

13. Verfahren (100, 200, 300, 400) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die eine oder die mehreren Festoxid-Elektrolysezellen (10) auf einem Druckniveau von 1 bis 30 bar Absolutdruck, betrieben wird oder werden. 5

14. Anlage zur Herstellung eines Wasserstoff enthaltenden Produkts (110), wobei die Anlage eine oder mehrere Festoxid-Elektrolysezellen (10) in einem oder mehreren Elektrolysestapeln aufweist, wobei die Anlage dafür eingerichtet ist, der einen oder den mehreren Festoxid-Elektrolysezellen (10) kathoden-seitig ein Wasserstoff und unkondensierten Dampf enthaltendes Kathodenspeisegas (101) zuzuführen und ein mehr Wasserstoff und weniger unkonden-sierten Dampf als das Kathodenspeisegas (101) ent-haltendes Kathodenentnahmegas (102) zu entneh-men, und wobei die Anlage dafür eingerichtet ist, das Kathodenspeisegas (101) unter Verwendung ei-ner unkondensierten Dampf und Wasserstoff enthal-tenden Teilmenge (103) des Kathodenentnahmegas-ses (102) und von Prozessdampf (104) zu bilden. 10  
15  
20  
25

15. Anlage nach Anspruch 14, die zur Durchführung ei-nes Verfahrens (100, 200, 300, 400) nach einem der Ansprüche 1 bis 13 eingerichtet ist. 30

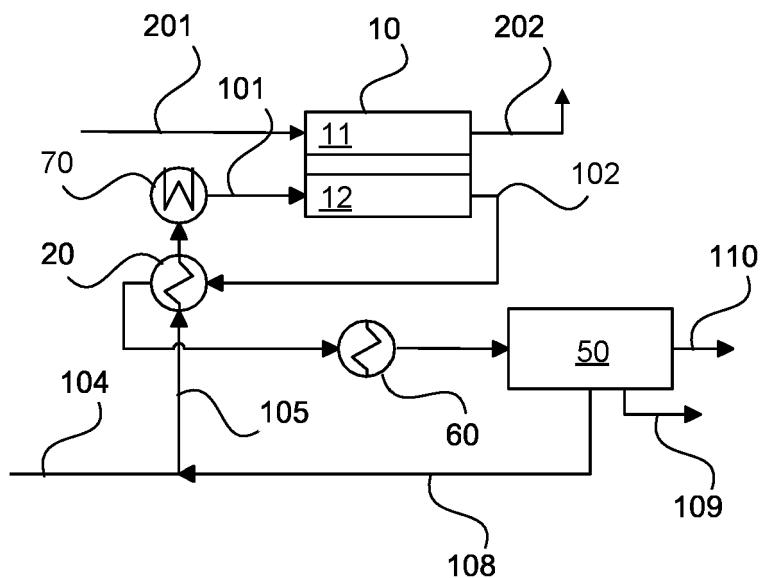
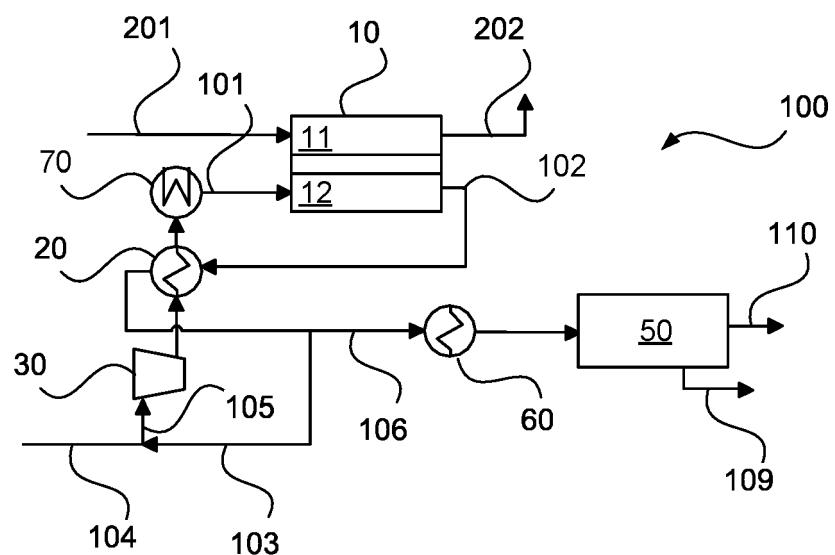
35

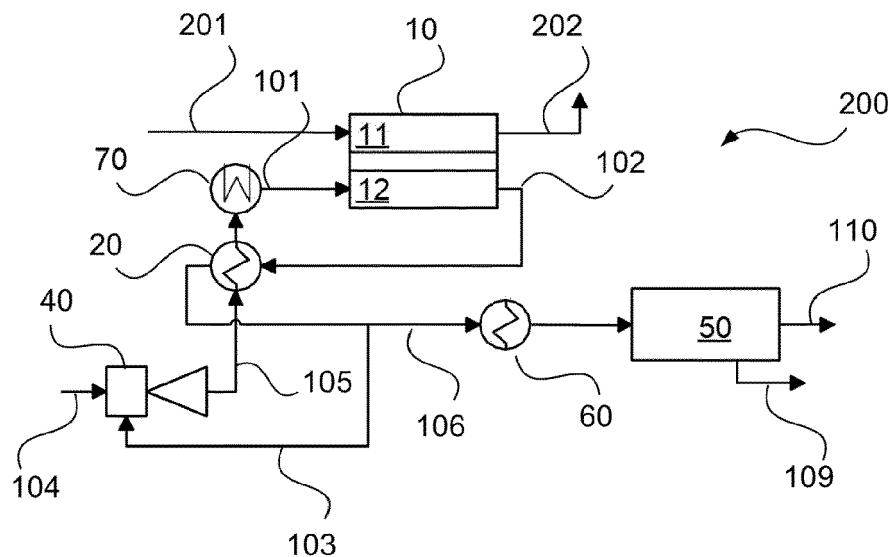
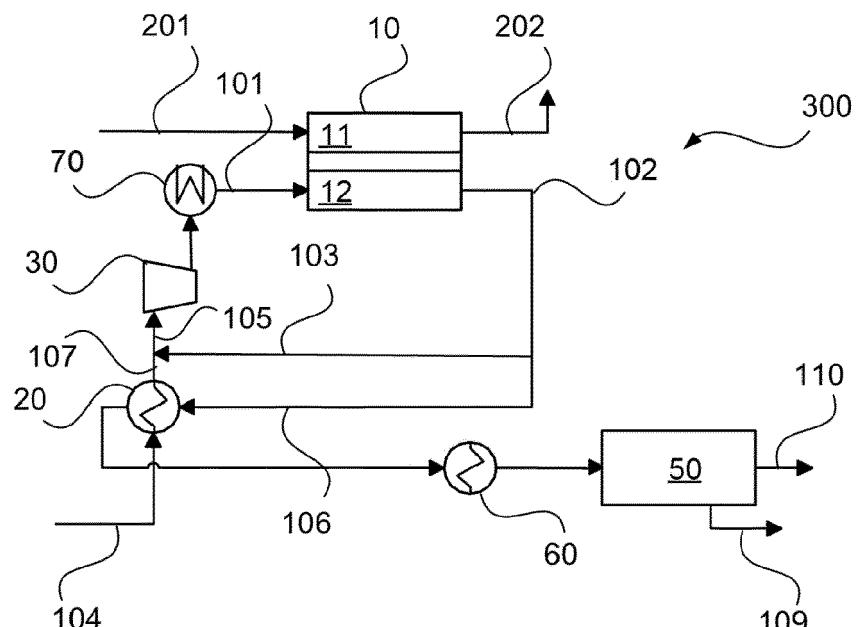
40

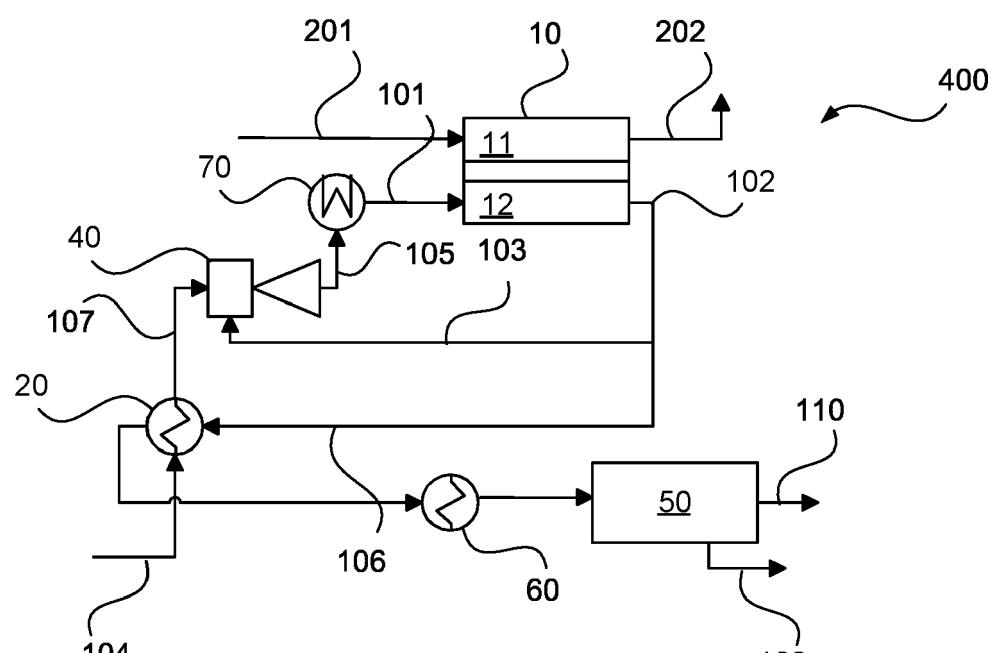
45

50

55

**Fig. 1****Fig. 2**

**Fig. 3****Fig. 4**



**Fig. 5**



## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 02 0401

5

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE				
	Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
10	X	EP 3 869 599 A1 (KOREA INST MACH & MATERIALS [KR]) 25. August 2021 (2021-08-25) * das ganze Dokument * -----	1-15	INV. C25B1/042 C25B9/05 C25B9/70 C25B15/08
15	X	US 2017/175277 A1 (VON OLSHAUSEN CHRISTIAN [DE] ET AL) 22. Juni 2017 (2017-06-22) * das ganze Dokument * -----	1-15	
20	X	WO 2016/161999 A1 (SUNFIRE GMBH [DE]) 13. Oktober 2016 (2016-10-13) * das ganze Dokument * -----	1-15	
25	X	US 2020/095124 A1 (RUEGER DIETMAR [DE]) 26. März 2020 (2020-03-26) * das ganze Dokument * -----	14, 15	
	A		1-13	
30				RECHERCHIERTE SACHGEBiete (IPC)
				C25B
35				
40				
45				
50	1	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
	München	30. März 2023	Juhart, Matjaz	
	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
	X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
	Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist		
	A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
	O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument		
	P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		

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

EP 22 02 0401

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patendifikamente 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.

30-03-2023

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patendifikament	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	<b>EP 3869599 A1</b>	<b>25-08-2021</b>	<b>EP 3869599 A1</b>	<b>25-08-2021</b>
			<b>WO 2020197120 A1</b>	<b>01-10-2020</b>
15	<b>US 2017175277 A1</b>	<b>22-06-2017</b>	<b>AU 2015271353 A1</b>	<b>05-01-2017</b>
			<b>CA 2951324 A1</b>	<b>10-12-2015</b>
			<b>CN 106460207 A</b>	<b>22-02-2017</b>
			<b>DE 102014108085 A1</b>	<b>17-12-2015</b>
20			<b>DK 3158111 T3</b>	<b>31-08-2020</b>
			<b>EP 3158111 A1</b>	<b>26-04-2017</b>
			<b>JP 6584499 B2</b>	<b>02-10-2019</b>
			<b>JP 2017520685 A</b>	<b>27-07-2017</b>
			<b>KR 20170015976 A</b>	<b>10-02-2017</b>
25			<b>US 2017175277 A1</b>	<b>22-06-2017</b>
			<b>WO 2015185039 A1</b>	<b>10-12-2015</b>
	<b>WO 2016161999 A1</b>	<b>13-10-2016</b>	<b>CN 107431219 A</b>	<b>01-12-2017</b>
			<b>DK 3281245 T3</b>	<b>23-03-2020</b>
			<b>EP 3281245 A1</b>	<b>14-02-2018</b>
30			<b>JP 6573984 B2</b>	<b>11-09-2019</b>
			<b>JP 2018517233 A</b>	<b>28-06-2018</b>
			<b>US 2018287179 A1</b>	<b>04-10-2018</b>
			<b>WO 2016161999 A1</b>	<b>13-10-2016</b>
35	<b>US 2020095124 A1</b>	<b>26-03-2020</b>	<b>CA 3067061 A1</b>	<b>20-12-2018</b>
			<b>DK 3472370 T3</b>	<b>03-02-2020</b>
			<b>EP 3415661 A1</b>	<b>19-12-2018</b>
			<b>EP 3472370 A1</b>	<b>24-04-2019</b>
			<b>US 2020095124 A1</b>	<b>26-03-2020</b>
			<b>WO 2018228643 A1</b>	<b>20-12-2018</b>
40				
45				
50				
55				

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 Patentdokumente**

- EP 3766831 A1 [0003]
- WO 2014154253 A1 [0005]
- WO 2013131778 A2 [0005]
- WO 2015014527 A1 [0005]
- EP 2940773 A1 [0005]