



(11) **EP 4 428 266 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
11.09.2024 Patentblatt 2024/37

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
C25B 1/042^(2021.01) C25B 15/08^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **23020106.3**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C25B 1/042; C25B 15/081

(22) Anmeldetag: **07.03.2023**

(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 ME MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

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

(71) Anmelder:
• **Linde GmbH**
82049 Pullach (DE)
• **Technische Universität München TUM ForTe**
Forschungsförderung und Technologietransfer
80333 München (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 GEWINNUNG EINES SYNTHESPRODUKTS UNTER EINSATZ EINER HOCHTEMPERATURELEKTROLYSE**

(57) Es wird ein Verfahren (100-300) zur Erzeugung eines Syntheseprodukts vorgeschlagen, das eine elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Syntheseeedukte unter Verwendung einer Hochtemperatur-elektrolyseeinheit (1) und eine zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Syntheseeedukte unter Verwendung eines Reaktionssystems (2) unter Erhalt von Abwärme umfasst, wobei zumindest ein Teil der Abwärme zur Bereitstellung von Dampf verwendet wird, der der Hochtemperatur-elektrolyseeinheit (1) zugeführt wird, und wobei das Verfahren (100-300) einen ersten Verfahrensmodus und ei-

nen zweiten Verfahrensmodus umfasst. In dem Reaktionssystem (2) wird in dem ersten Verfahrensmodus weniger von dem einen oder den mehreren Syntheseeedukten pro Zeiteinheit umgesetzt als in dem zweiten Verfahrensmodus, und die Hochtemperatur-elektrolyseeinheit (1) oder zumindest ein Teil von in der Hochtemperatur-elektrolyseeinheit (1) enthaltenen Hochtemperatur-elektrolysezellen in dem zweiten Verfahrensmodus mit einer geringen Dampfausnutzung betrieben werden als in dem ersten Verfahrensmodus. Eine entsprechende Anlage ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

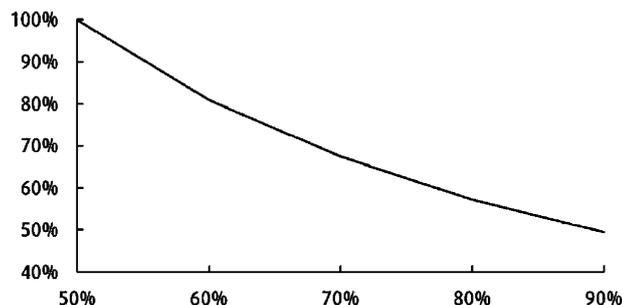


Fig. 2

EP 4 428 266 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Gewinnung eines Syntheseprodukts unter Einsatz einer Hochtemperaturelektrolyse.

Hintergrund

[0002] Hochtemperatur- bzw. Festoxidelektrolysezellen (engl. Solid Oxide Electrolysis Cells, SOEC) bzw. entsprechende Verfahren erzeugen, wie an sich bekannt, elektrochemisch Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid aus Wasserdampf und/oder Kohlendioxid. Hochtemperaturelektrolysezellen funktionieren auf der Grundlage von keramischen Elektrolyten, die Sauerstoffionen von der Kathodenseite zur Anodenseite der Hochtemperaturelektrolysezellen leiten.

[0003] Die Herstellung von Chemikalien aus Wasserstoff und zusätzlichen Einsatzstoffen, wie solchen aus einer Kohlenstoff- und/oder Stickstoffquelle, ist ebenfalls an sich bekannt. Typische Beispiele sind die Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff und die Herstellung von Methanol oder Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid. Der Kürze halber wird im Folgenden ein Fokus auf das Beispiel der Ammoniakherstellung gelegt, die Erfindung kann jedoch auch für andere exotherme Reaktionen mit Wasserstoff als Edukt verwendet werden.

[0004] Grundsätzlich kann man die Hochtemperaturelektrolyse mit entsprechenden Herstellungsverfahren koppeln, wobei auch eine Dampf- bzw. Wärmeintegration vorgenommen werden kann. In jüngster Zeit hat insbesondere das Interesse an der Herstellung von Chemikalien mit erneuerbarer Energie zugenommen. Mit schwankendem Energieangebot wird jedoch die Wärmeintegration und die Nutzung des Exportdampfes schwieriger, wie auch weiter unten noch im Detail erläutert.

[0005] Es besteht der Bedarf nach entsprechenden Verfahren, die insbesondere im Hinblick auf den zuletzt genannten Aspekt Verbesserungen bieten.

Offenbarung der Erfindung

[0006] Vor diesem Hintergrund werden ein Verfahren und eine Anlage zur Gewinnung eines Syntheseprodukts unter Einsatz einer Hochtemperaturelektrolyse mit den Merkmalen der unabhängigen Patentansprüche vorgeschlagen. Ausgestaltungen sind Gegenstand der abhängigen Patentansprüche und der nachfolgenden Beschreibung.

[0007] Das vorgeschlagene Verfahren umfasst eine elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Syntheseprodukte unter Verwendung einer

Hochtemperaturelektrolyseeinheit und eine zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Syntheseprodukte unter Verwendung eines Reaktionssystems unter Erhalt von Abwärme. Zumindest ein Teil der Abwärme wird zur Bereitstellung von Dampf verwendet, der der Hochtemperaturelektrolyseeinheit zugeführt wird.

[0008] Vorgeschlagen wird, einen ersten und einen zweiten Verfahrensmodus zu realisieren, wobei in dem Reaktionssystem in dem ersten Verfahrensmodus weniger von dem einen oder den mehreren Syntheseprodukten pro Zeiteinheit umgesetzt wird als in dem zweiten Verfahrensmodus, und wobei die Hochtemperaturelektrolyseeinheit oder zumindest ein Teil von in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit enthaltenen Hochtemperaturelektrolysezellen in dem zweiten Verfahrensmodus mit einer geringen Dampfausnutzung betrieben werden als in dem ersten Verfahrensmodus.

[0009] Die Herstellung von Syntheseprodukten aus erneuerbarer Energie bedeutet in der Regel, dass eines oder mehrere der Edukte durch elektrochemische Prozesse unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen wie Wind- und Sonnenenergie hergestellt werden. Diese elektrochemischen Prozesse müssen entweder dem intermittierend verfügbaren erneuerbaren Strom folgen, oder es muss eine ressourcenintensive und teure Stromspeicherung eingesetzt werden. Außerdem muss der nachgeschaltete Prozess dem intermittierend verfügbaren Strom folgen, oder es muss ein Speicher für das Zwischenprodukt, bzw. die Zwischenprodukte vorgesehen werden. Häufig ist das elektrochemisch erzeugte Zwischenprodukt ein Gas wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, dessen Speicherung teuer und energieintensiv ist. Daher ist es attraktiv, das Verfahren zur Herstellung des Endprodukts schwankend oder intermittierend zu betreiben. Die vorgeschlagene Lösung ermöglicht eine entsprechende Betriebsweise.

[0010] Wie unten ausführlicher erläutert, ermöglicht eine geringe Dampfausnutzung in einer Hochtemperaturelektrolyse eine höhere Produktionsrate, diese erfordert jedoch auch einen höheren Dampfeinsatz. Die vorgeschlagene Betriebsstrategie schlägt nun die Nutzung genau dieses Umstands vor, um die Dampfausnutzung einer Hochtemperaturelektrolyseeinheit für die weitere Produktion von Syntheseprodukten wie Ammoniak, Methan und/oder Methanol aus Wasserstoff für verschiedene Lastfaktoren der Anlage anzupassen. Insbesondere durch die Verringerung der Dampfausnutzung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit bei hoher Auslastung der Anlage, d.h. bei hoher Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom, d.h. in dem zweiten Betriebsmodus, d.h. insbesondere einem Volllastbetrieb, kann die Produktionsrate der Hochtemperaturelektrolyseeinheit erhöht werden, und durch die Erhöhung der Dampfausnutzung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit bei niedriger Auslastung der Anlage, d.h. bei geringer Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom, und in dem ersten Betriebsmodus, d.h. insbesondere einem Teillastbetrieb, d.h. geringer Dampfproduktion im

nachgeschalteten Prozess, kann der Energieverbrauch des Prozesses unter diesen Bedingungen verringert werden.

[0011] Zu weiteren Grundlagen und Vorteilen, die im Rahmen des vorgeschlagenen Verfahrens erzielt werden können, sei auf die Erläuterungen zu den Ausführungsformen der Erfindung weiter unten verwiesen.

[0012] Die elektrochemische Bereitstellung des einen oder der mehreren Syntheseeedukte unter Verwendung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit kann in Ausgestaltungen der Erfindung eine Dampfelektrolyse von Wasserdampf und/oder eine Coelektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid umfassen, wie sie unten genauer erläutert werden. Hierdurch kann das Angebot der Syntheseeedukte an die Anforderungen der nachfolgenden Synthese angepasst werden. Insbesondere kann in einer Coelektrolyse ein Wasserstoff und Kohlenmonoxid enthaltendes Synthesegas erzeugt werden, wie es seit langem als Einsatzgemisch für entsprechende Synthesen verwendet wird. Letztere brauchen daher nicht oder in geringerem Umfang angepasst werden.

[0013] Wie erwähnt kann die zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Syntheseeedukte unter Verwendung des Reaktionssystems eine Umsetzung zu Ammoniak, Methanol und/oder Methan umfassen. Die vorliegende Erfindung kann also zur Herstellung unterschiedlichster Produkte genutzt werden.

[0014] In einer Ausgestaltung der Erfindung kann kathodenseitig der Hochtemperaturelektrolyseeinheit entnommenes Gas in unabgekühltem oder teilweise abgekühltem Zustand zu einem Teil in die Hochtemperaturelektrolyseeinheit zurückgeführt werden. Wie unten noch ausführlich erläutert, kann hierdurch die Gesamtdampfausnutzung verbessert werden, während die Bedingungen innerhalb der Zelle gleich bleiben. Eine solche Rückführung kann permanent oder bevorzugt bei einem der vorgeschlagenen Verfahrensmodi eingesetzt werden.

[0015] Eher der Vollständigkeit halber sei nochmals erwähnt, dass in Ausgestaltungen der Erfindung das eine oder die mehreren Syntheseeedukte Wasserstoff umfassen.

[0016] In einer Ausgestaltung der Erfindung kann dabei zumindest ein Teil des Wasserstoffs in einem ersten Verfahrenszeitraum unter Verwendung einer Speichereinheit zwischengespeichert und in einem zweiten Verfahrenszeitraum in dem Reaktionssystem verwendet werden. Die vorliegende Erfindung ermöglicht in einer derartigen Ausgestaltung eine gezielte Überproduktion von Wasserstoff und hierdurch beispielsweise eine Anpassung an eine schwankende Energieerzeugung. Auch diesbezüglich wird auf die Erläuterungen unten verwiesen.

[0017] In Ausgestaltungen der Erfindung erfolgt eine Bereitstellung von weiterem Wasserstoff unter Verwendung einer zur Niedertemperaturelektrolyse eingerichteten weiteren Elektrolyseeinheit umfasst. Wie ebenfalls unten noch diskutiert, bietet die Bereitstellung einer zusätzlichen Elektrolyseart, für deren Betrieb kein Dampf erforderlich ist, einen zusätzlichen Freiheitsgrad, der es ermöglicht, Dampferzeugung und Dampfnutzung besonders vorteilhaft aufeinander abzustimmen.

[0018] Ferner ist in Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung weiteren Dampfes unter Verwendung eines weiteren Dampferzeugers vorgesehen. Dieser kann insbesondere als Anfahrtdampferzeuger verwendet werden, so dass die Hochtemperaturelektrolyseeinheit hochgefahren werden kann, bevor von dem stromab erzeugten Dampf ausreichende Mengen zur Verfügung stehen. Entsprechend kann auch eine erwähnte Wasserstoffspeicherung vorgesehen sein, um das Reaktionssystem in Betrieb zu setzen, bevor Wasserstoff aus der Elektrolyse zur Verfügung steht. Beide Alternativen sind ebenfalls unten erläutert.

[0019] Lediglich der Vollständigkeit sei nochmals erwähnt, dass in dem vorgeschlagenen Verfahren die Hochtemperaturelektrolyseeinheit zumindest zeitweise und/oder zumindest zum Teil unter Verwendung erneuerbarer Energie betrieben wird. Unter erneuerbarer Energie soll dabei insbesondere unter Verwendung von Solarenergie, Windenergie oder Wasserkraft erzeugter elektrischer Strom verstanden werden.

[0020] Die vorgeschlagene Anlage zur Erzeugung eines Syntheseprodukts weist eine Hochtemperaturelektrolyseeinheit und ein Reaktionssystem auf und ist für eine elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Syntheseeedukte unter Verwendung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit und eine zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Syntheseeedukte unter Verwendung des Reaktionssystems unter Erhalt von Abwärme eingerichtet. Die Anlage ist ferner dafür eingerichtet ist, zumindest einen Teil der Abwärme zur Bereitstellung von Dampf zu verwenden und diesen der Hochtemperaturelektrolyseeinheit zuzuführen, wobei die Anlage ferner für einen Betrieb in einem ersten Verfahrensmodus und einem zweiten Verfahrensmodus eingerichtet.

[0021] Eine vorgeschlagene Anlage ist zudem dafür eingerichtet, in dem Reaktionssystem in dem ersten Verfahrensmodus weniger von dem einen oder den mehreren Syntheseeedukten pro Zeiteinheit umzusetzen als in dem zweiten Verfahrensmodus, und die Hochtemperaturelektrolyseeinheit oder zumindest ein Teil von in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit enthaltenen Hochtemperaturelektrolysezellen in dem zweiten Verfahrensmodus mit einer geringen Dampfausnutzung zu betreiben als in dem ersten Verfahrensmodus.

[0022] 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.

[0023] 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

[0024] Ausführungsformen der Erfindung werden nachfolgend rein beispielhaft unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung unter Erläuterung des technischen Hintergrunds beschrieben.

5 Figur 1 veranschaulicht eine Abhängigkeit einer Dampfausnutzung von einer Stromdichte in einer Hochtemperaturolektrolyse.

10 Figur 2 veranschaulicht eine Abhängigkeit einer Dampfausnutzung von einer in einer Hochtemperaturolektrolyse eingesetzten Dampfmenge.

 Figur 3 veranschaulicht Verläufe einer thermoneutralen und einer reversiblen Spannung in Abhängigkeit von einer Temperatur in einer Hochtemperaturolektrolyse.

15 Figur 4 veranschaulicht eine Syntheseschleife mit einem Mittel zur Rückführung nicht umgesetzter Edukte, einem Reaktionssystem und einem Trennsystem.

20 Figur 5 veranschaulicht eine überproportional zu einer Anlagenbelastung reduzierte Dampferzeugung in einem Reaktionssystem.

 Figur 6 veranschaulicht ein Verfahren bzw. eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

25 Figur 7 veranschaulicht ein Verfahren bzw. eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit Wasserstoffspeicherung.

 Figur 8 veranschaulicht ein Verfahren bzw. eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung mit einer Niedertemperaturelektrolyse.

Ausführungsformen der Erfindung

30 **[0025]** 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.

35 **[0026]** Unterschiedliche Ausführungsformen der Erfindung 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.

40 **[0027]** 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.

45 **[0028]** Bei einer Hochtemperaturolektrolyse wird der Anodenseite entweder Wasserdampf (als Dampfelektrolyse bezeichnet), Kohlendioxid (als Kohlendioxidelektrolyse bezeichnet) oder beides (als Coelektrolyse bezeichnet) zugeführt. Auf der Kathodenseite wird aus dem jeweiligen Edukt unter Zugabe von zwei Elektronen ein Sauerstoffion erzeugt, sodass das Edukt von Wasser zu Wasserstoff oder von Kohlendioxid zu Kohlenmonoxid reduziert wird. Auf der Anodenseite werden zwei Sauerstoffionen in ein Sauerstoffatom umgewandelt, wodurch vier Elektronen frei werden.

50 **[0029]** Der Rücktransport der Elektronen von der Anoden- zur Kathodenseite erfolgt über einen Stromkreis durch Anlegen einer Spannung, die größer ist als die reversible Spannung der bei der gegebenen Betriebstemperatur durchgeführten Reaktion. In der Regel entspricht die angelegte Spannung der thermoneutralen Spannung der durchgeführten Reaktion oder liegt in ihrer Nähe, so dass die Reaktion ohne nennenswerte Wärmeerzeugung oder Wärmeverbrauch abläuft. Diese Art des Betriebs wird auch als thermoneutraler Betrieb bezeichnet.

[0030] Grundlagen entsprechender Verfahren und Anlagen sind in der einschlägigen Fachliteratur, beispielsweise in dem Übersichtsartikel von R. Küngas, "Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies, J. Electrochem. Soc. 167, 2020, 044508, erläutert.

[0031] Die Stromdichte einer Hochtemperaturolektrolysezelle, und damit die Produktionsrate, ergibt sich in der Hochtemperaturolektrolyse aus der angelegten Spannung, genauer gesagt aus der Differenz zwischen der angelegten Spannung und der reversiblen Spannung der Reaktion, die auch als Überspannung bezeichnet wird. Die Überspannung wird üblicherweise in mehrere Terme unterteilt, wie die ohmsche Überspannung des Elektrolyten, die Aktivierungsüberspannung der Elektrodenkatalysatoren und die Massentransportüberspannung. Diese Terme können als in Reihe geschaltete elektrische Widerstände betrachtet werden. Die einzelnen Terme sind eine Funktion der Temperatur und der Stromdichte.

[0032] Darüber hinaus hängt die Massentransportüberspannung stark von der relativen Umwandlung des gegebenen Einsatzmaterials ab, was zu einer Gesamtabhängigkeit der Produktionsrate von der relativen Umwandlung des Einsatzmaterials führt, wie in Figur 1 veranschaulicht. In Figur 1 ist dabei die Dampfausnutzung in Prozent auf der Horizontalachse gegenüber einer Stromdichte in A/cm veranschaulicht.

[0033] Zwar ermöglicht eine geringe Dampfausnutzung eine höhere Produktionsrate, wie auch in Figur 1 dargestellt, diese erfordert jedoch auch einen höheren Dampfeinsatz, wie in Figur 2 veranschaulicht. In Figur 2 ist dabei wieder die Dampfausnutzung in Prozent auf der Horizontalachse dargestellt, allerdings nun gegenüber einer relativen Dampfmenge in Prozent auf der Vertikalachse, wobei die Dampfmenge hier auf den Fall der Dampfausnutzung von 50% zu 100% normiert ist.

[0034] Der Vorteil der Dampfelektrolyse gegenüber der Wasserelektrolyse unter Niedertemperaturbedingungen, wie z.B. einer Elektrolyse unter Verwendung von Protonenaustauschmembranen oder der alkalischen Elektrolyse, besteht darin, dass der Hochtemperaturolektrolysezelle nur die für die Umwandlung von Dampf in Wasserstoff erforderliche Energie als elektrische Energie zugeführt werden muss, während unter Niedertemperaturbedingungen die der Zelle zugeführte elektrische Energie zusätzlich die Verdampfungsenthalpie des umgewandelten Wassers einschließen muss, wie in Figur 3 unten dargestellt. Dasselbe gilt auch für die Coelektrolyse mit einer Hochtemperaturolektrolysezelle. In Figur 3 ist dies für eine Temperatur in °C auf der Horizontalachse jeweils eine Spannung in V auf der Vertikalachse und jeweils für einen Druck von 1 bar dargestellt. Die durchgezogene Linie veranschaulicht dabei einen Verlauf der thermoneutralen Spannung, die gestrichelte Linie einen Verlauf der reversiblen Spannung.

[0035] Dieser Vorteil kommt insbesondere dann zum Tragen, wenn Dampf mit der Abwärme eines nahe gelegenen Prozesses erzeugt werden kann, so dass für die Dampferzeugung wenig bis gar kein Strom aufgewendet werden muss.

[0036] Hochtemperaturolektrolysezellen sind in der Regel als Stapel von mehreren Zellen übereinander angeordnet, wobei die einzelnen Zellen typischerweise fluidisch parallel und elektrisch seriell miteinander verschaltet sind. Ein oder mehrere dieser Stapel können zu einem Elektrolysemodul zusammengefasst werden und einige oder alle Einheiten, die periphere Aufgaben wie Dampferzeugung, Speisewasservorwärmung, Wasseraufbereitung und Stromversorgung übernehmen, gemeinsam nutzen. Eine Elektrolyseanlage oder Elektrolyseeinheit kann aus einem oder mehreren Elektrolysemodulen bestehen. Wenn hiervon "einer" Hochtemperaturolektrolyseeinheit die Rede ist, kann diese einen Stapel von Hochtemperaturolektrolysezellen oder ein oder mehrere Elektrolysemodule umfassen.

[0037] Die Herstellung von Chemikalien aus Wasserstoff und zusätzlichen Einsatzstoffen, wie einer Kohlenstoff- und/oder Stickstoffquelle, ist Stand der Technik. Typische Beispiele sind die Herstellung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff und die Herstellung von Methanol oder Methan aus Wasserstoff und Kohlendioxid und/oder Kohlenmonoxid. Der Kürze halber wird im Folgenden das Beispiel der Ammoniakherstellung verwendet, aber die Erfindung kann für jede exotherme Reaktion mit Wasserstoff als Edukt verwendet werden. Diese Arten von exothermen Reaktionen werden üblicherweise in einem autothermen Reaktor oder Reaktionssystem durchgeführt, wobei ein Reaktionssystem eine beliebige Kombination aus einem oder mehreren Reaktionsbetten mit optional einem oder mehreren Wärmetauschern sein kann, die teilweise oder vollständig in eine einzige Hülle integriert sein können.

[0038] In diesem Zusammenhang beschreibt das Attribut "autotherm", dass die Reaktionssysteme direkt oder indirekt die Reaktionswärme zum Vorwärmen der Edukte auf die erforderliche Reaktionstemperatur nutzen. Dies geschieht typischerweise durch den Einsatz von Wärmetauschern, oft, aber nicht notwendigerweise, durch einen oder mehrere Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher (engl. Feed Effluent Heat Exchangers, FEHE) und/oder durch das Mischen von Gasen mit unterschiedlichen Temperaturen. Beispiele für einfache autotherme Reaktoren im Sinne dieser Definition kontinuierliche Rührkesselreaktoren (engl. Continuously Stirred Tank Reactor, CSTR), bei denen die Zulauftemperatur unter der Ablauftemperatur liegt und daher den Reaktor kühlt, oder Pfropfenstromreaktoren (engl. Plug Flow Reactor, PFR), bei denen die Wärme aus dem Reaktorablauf durch indirekten Wärmeaustausch in einem Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher auf den Zulauf übertragen wird. Zwei Beispiele für komplexere autotherme Reaktoren zur Ammoniakherstellung sind beispielsweise bei L.D. Gaines, "Ammonia Synthesis Loop Variables Investigated by Steady-State Simulation", Chem. Eng. Sci. 34, 1979, Seiten 37-50, in Form eines Quenchreaktors zur Ammoniaksynthese mit Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher und in der US 6,015,537 A Form eines autothermen Reaktionssystems für die Ammoniaksynthese mit Zwischenkühlung und Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher veranschaulicht.

[0039] Nach dem Prinzip von Le Chatelier ist die Umsetzung der genannten exothermen Reaktionen durch ein Re-

aktionsgleichgewicht begrenzt, das bei hohen Temperaturen zunehmend ungünstiger wird. Gleichzeitig gibt es häufig eine untere Temperaturgrenze, ab der ein geeigneter Katalysator zur Katalyse der Reaktion eine angemessen hohe Aktivität aufweist. Dementsprechend kann nur ein Teil, der oft deutlich kleiner als 100% ist, z.B. 50%, 30% oder 20% der Edukte pro Durchlauf durch das Reaktionssystem in das gewünschte Produkt umgewandelt werden. Zumindest ein Teil der verbleibenden nicht umgesetzten Edukte wird in der Regel rezykliert und nach teilweiser oder vollständiger Abtrennung des einen oder der mehreren Reaktionsprodukte im Ablauf des Reaktors irgendwo stromaufwärts des Reaktors mit dem Reaktoreinsatz gemischt.

[0040] Eine entsprechende Struktur mit mindestens einem Mittel 3 zur Rückführung nicht umgesetzter Edukte, einem Reaktionssystem 1 und einem Trennsystem 2, wie sie in Figur 4 veranschaulicht ist, wird auch als Syntheseschleife bezeichnet, je nach Produkt z.B. als "Ammoniaksyntheseschleife" oder "Methanolsyntheseschleife". Hierbei werden ein oder mehrere frisch eingesetzte Edukte in Form eines Stoffstroms 101 zugeführt und ein Produktgemisch des Reaktionssystems 1 in Form eines Stoffstroms 102 aus diesem ausgeführt und in das Trennsystem 2 eingespeist. Ein oder mehrere hier abgetrennte Produkte werden in Form eines Stoffstroms 103 aus dem Trennsystem 2 und dem Verfahren insgesamt ausgeführt. Ein oder mehrere nicht umgesetzte Edukte und dergleichen werden in Form eines Stoffstroms 104 dem Mittel 3 zur Rückführung zugeführt und von dort in Form eines rückgeführten Stoffstroms 105 zurückgeführt. Ein unbezeichneter, gestrichelt dargestellter Stoffstrom 106 kann aus dem Verfahren ausgeleitet werden. In einigen Fällen können in entsprechenden Ausgestaltungen einige der Aufgaben des Recyclings, der Wärmeübertragung, der Trennung und der Reaktion in eine oder mehrere Einheiten integriert werden.

[0041] Aufgrund der exothermen Reaktion ist das Reaktionssystem bei geeigneter Systembegrenzung immer noch ein Nettowärmeerzeuger, unabhängig von der Wärmeintegration innerhalb der Systembegrenzung. Dementsprechend ist es üblich, einen Teil der überschüssigen Wärme aus dem System zu exportieren, um andere Aufgaben zu erfüllen, üblicherweise, aber nicht notwendigerweise in Form von Dampf. Die Dampferzeugung kann innerhalb oder außerhalb des Reaktionssystems erfolgen.

[0042] Werden ein oder mehrere Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher verwendet, kann die Wärme aus dem Reaktorablauf zur Dampferzeugung vor dem einen oder den mehreren Zulauf-Ablauf-Wärmetauschern, nach dem einen oder den mehreren Zulauf-Ablauf-Wärmetauschern oder zwischen zwei Zulauf-Ablauf-Wärmetauschern genutzt werden. Ferner ist es möglich, einem oder mehreren Reaktoren direkt Wärme zu entziehen, z.B. indem ein anderes Wärmeträgermedium direkt erzeugt oder erhitzt wird.

[0043] Die Herstellung von Ammoniak aus erneuerbarer Energie bedeutet in der Regel, dass eines oder mehrere der Edukte durch elektrochemische Prozesse unter Verwendung erneuerbarer Energiequellen wie Wind- und Sonnenenergie hergestellt werden. Diese elektrochemischen Prozesse müssen entweder dem intermittierend verfügbaren erneuerbaren Strom folgen, oder es muss eine ressourcenintensive und teure Stromspeicherung eingesetzt werden. Außerdem muss der nachgeschaltete Prozess dem intermittierend verfügbaren Strom folgen, oder es muss ein Speicher für diesen Strom vorgesehen werden. Häufig ist das elektrochemisch erzeugte Zwischenprodukt ein Gas wie Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, dessen Speicherung teuer und energieintensiv ist. Daher ist es attraktiv, das Verfahren zur Herstellung des Endprodukts schwankend oder intermittierend zu betreiben.

[0044] Frühere Patente wie die EP 2 589 574 B1 zielen daher darauf ab, niedrige Teillasten zu erreichen, z.B. bei der Ammoniaksynthese, um den Wasserstoffverbrauch in Zeiten geringer Verfügbarkeit von erneuerbarer Energie zu minimieren, ohne die Anlage abzuschalten, oder den Durchfluss durch den Synthesekreislauf nur proportional zu reduzieren, um die Produktionsrate zu verringern. In diesen Fällen kann der Eduktumsatz im Reaktionssystem durch Änderung der Reaktionsbedingungen wie Gaszusammensetzung, Druck und/oder Temperatur reduziert werden. Der Umsatz kann in diesem Zusammenhang als der Anteil eines Edukts verstanden werden, der bei der Reaktion verbraucht wird.

[0045] Somit gibt es im Stand der Technik eine Vielzahl von autothermen Reaktionssystemen zur Durchführung exothermer Reaktionen. Bekannt ist auch die effiziente Nutzung überschüssiger Wärme zur Erzeugung von Dampf, der exportiert oder anderweitig genutzt werden kann. In jüngster Zeit hat das Interesse an der Herstellung von Chemikalien mit erneuerbarer Energie zugenommen, und es wurden geeignete Verfahren in der Patentliteratur veröffentlicht. Mit zunehmend schwankenden Produktionsplänen werden jedoch die Wärmeintegration und die Nutzung des Exportdampfes zunehmend schwieriger. Erstens wird der meiste Dampf bei Spitzenlast, d.h. in Zeiten niedriger Energiekosten, produziert. Zweitens können künftige Anlagenstandorte nach der lokalen Verfügbarkeit von Strom aus erneuerbaren Energiequellen ausgewählt werden, so dass zu erwarten ist, dass ein zunehmender Anteil dieser Anlagen eigenständig betrieben wird, anstatt wie derzeit üblich mehrere verschiedene Chemieanlagen an großen Standorten zu bündeln. Drittens sind Methoden zur Nutzung von überschüssigem Dampf an abgelegenen Standorten, wie z.B. Dampfturbinen, für geringe Teillasten nicht geeignet. Viertens und letztens sind Dampfproduktion und Dampfbedarf möglicherweise nicht direkt proportional zur Anlagenauslastung, so dass selbst die Nutzung von Dampf in der Anlage, die ihn produziert, eine Herausforderung darstellen kann.

[0046] Die vorliegende Erfindung bietet Vorteile insbesondere in diesem Zusammenhang, wie bereits zuvor angesprochen und nachfolgend noch erläutert.

[0047] Ein Beispiel dafür, wie die Dampferzeugung überproportional zur Anlagenbelastung schrumpfen kann, ist in

Figur 5 veranschaulicht. Hier ist ein Reaktionssystem 1 dargestellt, das ein Teilsystem 10, das ein Reaktionssystem im Sinne der vorstehenden Definition ist, und ein Teilsystem 11, das in diesem Beispiel ein Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher ist, umfasst.

[0048] In dem Teilsystem 11 wird der Einsatzstrom 101 unter Verwendung von Wärme des Produktgemischs 102 angewärmt. Ein in Form eines gestrichelten Pfeils dargestellter Stoffstrom 107, der vom Teilsystem 10 ausgeht, stellt die Wärme dar, die aus dem System exportiert wird. Die freiwerdende Reaktionswärme im Reaktionssystem 1 ist proportional zur Last der Anlage. Die zum Anwärmen des Zulaufs von Teilsystem 1 in Teilsystem 11 benötigte Wärme ist proportional zum Zulaufstrom. 101. Wenn der Zu- und Abflussstrom, wie anderenorts, z.B. in der EP 2 589 574 B1, beschrieben, weniger als im Verhältnis zur Last der Anlage reduziert wird, nimmt also der entzogene Wärmestrom 107 überproportional zur Last ab. Der Anteil der Reaktionswärme, der im Zulauf-Ablauf-Wärmetauscher übertragen wird, ist also bezogen auf die freiwerdende Reaktionsenthalpie in Teillast größer, und somit ist verhältnismäßig weniger Wärme für die Dampfproduktion verfügbar.

[0049] Die vorliegende Erfindung schlägt, wie bereits angesprochen, eine Betriebsstrategie vor, um die Dampfausnutzung einer Hochtemperaturelektrolyseeinheit für die weitere Produktion von Ammoniak, Methan und/oder Methanol aus Wasserstoff für verschiedene Lastfaktoren der Anlage anzupassen. Insbesondere durch die Verringerung der Dampfausnutzung in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit bei hoher Auslastung der Anlage, d.h. bei hoher Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom, d.h. in dem zweiten Betriebsmodus bzw. in Volllast, kann die Produktionsrate der Hochtemperaturelektrolyseeinheit erhöht werden, und durch die Erhöhung der Dampfausnutzung des Hochtemperaturelektrolyseeinheit bei niedriger Auslastung der Anlage, d.h. bei geringer Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom und geringer Dampfproduktion im nachgeschalteten Prozess, d.h. in dem ersten Betriebsmodus bzw. in Teillast, kann der Energieverbrauch des Prozesses unter diesen Bedingungen verringert werden.

[0050] Somit wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein Weg vorgeschlagen, mit dem in besonders vorteilhafter Weise die Dampfproduktion und der Dampfverbrauch einer mit erneuerbaren Energien betriebenen chemischen Produktionsanlage aneinander angepasst werden können.

[0051] Die Erfindung betrifft, wie zuvor mit anderen Worten erläutert, eine chemische Anlage, die eine Hochtemperaturelektrolyseeinheit und eine nachgeschaltete Einheit umfasst. In der nachgeschalteten Einheit findet mindestens eine exotherme Reaktion statt, und die bei dieser Reaktion freigesetzte Wärme oder die in den Reaktionsabgasen enthaltene Wärme wird zur Erzeugung von Dampf verwendet, von dem zumindest ein Teil zur Bereitstellung von zumindest einem Teil des in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit verwendeten Dampfes verwendet wird. Gleichzeitig liefert die Hochtemperaturelektrolyseeinheit zumindest einen Teil der in den nachgeschalteten Anlagen verwendeten Edukte.

[0052] Die beschriebene Anlage kann in mindestens zwei verschiedenen Betriebsarten betrieben werden, die hier auch als Teillast und Volllast bzw. erster und zweiter Verfahrensmodus bezeichnet werden, wobei bei Teillast weniger von dem einen oder den mehreren elektrochemisch erzeugten Edukten pro Zeiteinheit umgesetzt wird als bei Volllast. Bei Volllast wird die Hochtemperaturelektrolyseeinheit oder zumindest ein Teil der in der Einheit enthaltenen Zellen mit geringer Dampfausnutzung betrieben, um hohe Produktionsraten zu ermöglichen. Im Teillastbetrieb werden die Hochtemperaturelektrolyseeinheit oder zumindest einige der in der Einheit enthaltenen Zellen mit hoher Dampfausnutzung betrieben, so dass der Dampfbedarf der Hochtemperaturelektrolyseeinheit reduziert wird.

[0053] Figur 6 zeigt, insgesamt mit 100 bezeichnet, ein Verfahren bzw. eine Anlage gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0054] Eine Hochtemperaturelektrolyseeinheit 4 liefert durch Umsetzung eines Elektrolyseeinsatzstroms 111 einen wasserstoffhaltigen Strom 112, der über eine Kompressionseinheit 5 an den Synthesekreislauf, der die bereits oben genannten Komponenten umfasst, abgegeben wird. Ein oder mehrere zusätzliche Zufuhrströme können der Verdichtungseinheit 5 oder direkt dem Synthesekreislauf zugeführt werden. Die der Verdichtungseinheit 5 zugeführten Ströme können jeder beliebigen Verdichtungsstufe zugeführt werden, auch vor der ersten und nach der letzten Stufe. Wie bereits ausführlicher beschrieben, besteht der Synthesekreislauf aus einem Reaktionssystem 1, einem Trennsystem 2 und einem Mittel 3 zur Rückführung, beispielsweise einem Kompressor, einer Pumpe oder einem Ejektor.

Tabelle 1 fasst einige Merkmale einer Ausführungsform der Erfindung zusammen.

[0055] Sowohl bei Volllast als auch bei Teillast wird der gesamte im Ammoniaksynthesekreislauf erzeugte Dampf der Hochtemperaturelektrolyseeinheit 1 zugeführt. Durch Anpassung der Dampfnutzung an die Anlagenlast wird die in die Hochtemperaturelektrolyseeinheit 1 importierte Dampfmenge pro Einheit des in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit erzeugten Wasserstoffs eingestellt. In dieser besonderen Ausführungsform der Erfindung wird ein Teil des vom Prozess verwendeten Wasserstoffs durch eine Elektrolyseeinheit mit Protonenaustauschmembran bereitgestellt. Aufgrund des höheren Wirkungsgrads der Hochtemperaturelektrolyseeinheit und der geringeren Investitionskosten der Elektrolyseeinheit mit Protonenaustauschmembran ist es vorteilhaft, einen größeren Teil des vom Synthesekreislauf benötigten Wasserstoffs bei Teillast aus der Elektrolyseeinheit mit Hochtemperaturelektrolyseeinheit zu erzeugen als bei Volllast. Schließlich wird bei Teillast aufgrund der höheren Dampfausnutzung eine deutlich geringere Stromdichte als bei Volllast

EP 4 428 266 A1

erreicht und der jeweilige Anteil der genutzten Fläche in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit kann für beide Fälle berechnet werden. Auch wenn in Teillast die Gesamtlast der Anlage nur 10% beträgt, werden hierbei mehr als 30% der Fläche der Hochtemperaturelektrolyseeinheit genutzt.

	Volllast	Teillast	Einheit
Last	100%	10%	
Dampf aus dem Prozess	4246	3.274	kWh/kg H ₂
Dampf an SOEC pro kg H₂, der im NH₃-Kreislauf verwendet wird	4.246	3.274	kWh/kg H ₂
Dampfausnutzung	50%	90%	
Dampf an SOEC pro kg H₂, das im SOEC erzeugt wird	6,82	3,41	kWh/kg H ₂
Anlagen-H₂ aus SOEC	62%	96%	
Anlagen-H₂ aus PEMEL	38%	4%	
Stromdichte	3.291	1.658	A/cm ²
Anteil der aktiven SOEC-Fläche	100%	31%	

Das erfindungsgemäß vorgeschlagene Konzept kann in Ausgestaltungen und optional mit weiteren Aspekten kombiniert werden, die nachfolgend erläutert werden.

[0056] So kann einerseits eine Kombination mit einer Rückführung von heißem Kathodengas vorgesehen sein. Es ist allgemein bekannt, dass ein Teil des Wasserstoffs vorteilhafterweise in den Kathodeneinlass des Hochtemperaturelektrolyseeinheit zurückgeführt werden sollte, um eine ausreichend reduktive Umgebung zu schaffen. Durch die Rückführung eines heißen oder teilweise abgekühlten Kathodenablaufs, bevor der verbleibende Wasserdampf kondensiert wird, kann die Gesamtdampfausnutzung verbessert werden, während die Bedingungen innerhalb der Zelle gleich bleiben. Eine solche Rückführung kann permanent oder bevorzugt bei einer der Betriebsarten der vorgeschlagenen Anlage eingesetzt werden.

[0057] Andererseits kann eine Nutzung von Überkapazitäten bei der Wasserstoffspeicherung und Elektrolyse vorgesehen sein. Je nach den örtlichen Gegebenheiten, insbesondere der Häufigkeit und dem Ausmaß von Schwankungen in der Energieerzeugung, kann zusätzliche Wasserstofferzeugungskapazität hinzugefügt werden, so dass die Wasserstofferzeugungskapazität größer ist als die äquivalente Ammoniakherstellungskapazität, und in Zeiten hoher Verfügbarkeit von erneuerbarem Strom kann überschüssiger Wasserstoff in einer Wasserstoffspeichereinheit 6 gespeichert werden, wie in Figur 7 anhand eines Verfahrens bzw. einer Anlage 200 veranschaulicht, wo ein in die Wasserstoffspeichereinheit 6 eingespeister bzw. dieser entnommener Wasserstoffstrom mit 113 und ein ggf. weiterer, der Verdichtungseinheit 5 zugeführter Stoffstrom mit 114 bezeichnet ist. Die Wasserstoffspeichereinheit 6 kann außerdem eine eigene Verdichtungseinheit umfassen. Auch andere im Synthesekreislauf verwendete Rohstoffe, wie Kohlendioxid und Stickstoff, können gespeichert werden.

[0058] Auch eine Kombination mit einer Niedertemperaturelektrolyse kann vorgesehen sein. Ein Teil des in der nachgeschalteten Einheit umgewandelten Wasserstoffs kann, mit anderen Worten, durch eine Elektrolyseeinheit mit Protonenaustauschmembran und/oder eine andere Art von Niedertemperaturelektrolyseeinheit bereitgestellt werden, wobei die Niedertemperaturelektrolyseeinheit und die Hochtemperaturelektrolyseeinheit im Wesentlichen strömungstechnisch parallel geschaltet sind. Dies ist in Figur 8 anhand eines Verfahrens bzw. einer Anlage 300 veranschaulicht. Die Niedertemperaturelektrolyse 7, die beispielsweise mit einem Wasserstrom 115 gespeist wird kann einem Strom 116, der in eine beliebige Verdichtungsstufe der Einspeiseverdichtung 5 eintritt oder diese verlässt, Wasserstoff zuführen. Die Bereitstellung einer zusätzlichen Elektrolyseart, für deren Betrieb kein Dampf erforderlich ist, bietet einen zusätzlichen Freiheitsgrad, der es ermöglicht, Dampferzeugung und Dampfnutzung besser aufeinander abzustimmen. Außerdem kann die kombinierte Anlage aufgrund der besseren dynamischen Fähigkeiten der Niedertemperaturelektrolyse schneller auf Änderungen in der Stromversorgung reagieren als eine Anlage, die nur eine Hochtemperaturelektrolyseeinheit aufweist. Entsprechendes ist bereits in Tabelle 1 veranschaulicht, die sich auf eine derartige Ausgestaltung bezieht. Die Merkmale einer solchen Ausführungsform, die sich auf eine grüne Ammoniakanlage bezieht, sind als Beispiel zur Verdeutlichung des Konzepts gedacht und sollen die Anwendung der Erfindung in keiner Weise einschränken.

[0059] Aspekte der Erfindung können auch eine Strategie zur Änderung der Anlagenauslastung und Mittel, die diese Strategie ermöglichen, umfassen. Der hohe Grad der Prozessintegration und die daraus resultierende Abhängigkeit der Hochtemperaturelektrolyseeinheit vom Dampf aus dem Synthesekreislauf kann die Laständerungsrate der Gesamtanlage potenziell stark einschränken. Um dieses Problem zu vermeiden, können überschüssige elektrische oder gasbe-

heizte Dampferzeuger und/oder Wasserstoffspeicher vorgesehen werden. Durch die Wasserstoffspeicherung kann die Elektrolyse schneller hoch- oder heruntergefahren werden als der Synthesekreislauf, oder es kann ein Hoch- oder Herunterfahren des Synthesekreislaufs eingeleitet werden, bevor die Last der Elektrolyse erhöht wird. Die überschüssige Dampferzeugungskapazität ermöglicht es, die Hochtemperaturelektrolyseeinheit hochzufahren, bevor der Kreislauf ausreichend hochgefahren werden kann, um den zusätzlich benötigten Dampf zu liefern.

[0060] Die der im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgeschlagenen Betriebsmethode insgesamt umfassen einen höheren Wirkungsgrad und geringeren Bedarf an elektrischer Dampferzeugung bei Teillast. Dies ist besonders wichtig, da in dieser Zeit entweder das Stromangebot begrenzt ist oder die Stromkosten hoch sind. Ferner wird eine Kombination der hohen Spitzenstromdichte der Hochtemperaturelektrolyseeinheit bei Volllast mit einem hohen Wirkungsgrad bei Teillast erzielt. Die Gesamtzahl der Hochtemperaturelektrolysezellen in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (oder Anzahl der Stapel oder Module usw.) ist einer der entscheidenden Faktoren für die Investitionskosten. Der Betrieb mit hoher Stromdichte bei Volllast senkt daher die Investitionskosten. Es ergibt sich eine Erhöhte Lastflexibilität dadurch, dass ein höherer Anteil der Zellen bei Teillast in Betrieb ist. Das Hochfahren ist in der Regel schneller als das Anfahren aus dem völligen Stillstand. Ebenso ist das Herunterfahren durch Erhöhung der Dampfausnutzung günstiger (schneller, weniger Degradation) als das vollständige Abschalten einzelner Zellen, Stapel usw.

[0061] Mögliche Ausführungsformen sind die Ammoniak-, Methanol- und Methanproduktion, wobei die Hochtemperaturelektrolyseeinheit eine für Dampfelektrolyse oder eine Coelektrolyse eingerichtet sein kann.

Patentansprüche

1. Verfahren (100-300) zur Erzeugung eines Syntheseprodukts, das eine elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Synthesee dukte unter Verwendung einer Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) und eine zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Synthesee dukte unter Verwendung eines Reaktionssystems (2) unter Erhalt von Abwärme umfasst, wobei zumindest ein Teil der Abwärme zur Bereitstellung von Dampf verwendet wird, der der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) zugeführt wird, und wobei das Verfahren (100-300) einen ersten Verfahrensmodus und einen zweiten Verfahrensmodus umfasst, **dadurch gekennzeichnet, dass** in dem Reaktionssystem (2) in dem ersten Verfahrensmodus weniger von dem einen oder den mehreren Synthesee dukten pro Zeiteinheit umgesetzt wird als in dem zweiten Verfahrensmodus, und dass die Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) oder zumindest ein Teil von in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) enthaltenen Hochtemperaturelektrolysezellen in dem zweiten Verfahrensmodus mit einer geringen Dampfausnutzung betrieben werden als in dem ersten Verfahrensmodus.
2. Verfahren (100-300) nach Anspruch 1, bei dem die elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Synthesee dukte unter Verwendung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) eine Dampfelektrolyse von Wasserdampf und/oder eine Coelektrolyse von Wasserdampf und Kohlendioxid umfasst.
3. Verfahren (100-300) nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Synthesee dukte unter Verwendung des Reaktionssystems (2) eine Umsetzung zu Ammoniak, Methanol und/oder Methan umfasst.
4. Verfahren (100-300) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem kathodenseitig der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) entnommenes Gas in unabgekühltem oder teilweise abgekühltem Zustand zu einem Teil in die Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) zurückgeführt wird.
5. Verfahren (100-300) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem das eine oder die mehreren Synthesee dukte Wasserstoff umfassen.
6. Verfahren (100-300) nach Anspruch 5, bei dem zumindest ein Teil des Wasserstoffs in einem ersten Verfahrenszeitraum unter Verwendung einer Speichereinheit zwischengespeichert und in einem zweiten Verfahrenszeitraum in dem Reaktionssystem (2) verwendet wird.
7. Verfahren (100-300) nach Anspruch 5 oder 6, das die Bereitstellung von weiterem Wasserstoff unter Verwendung einer zur Niedertemperaturelektrolyse eingerichteten weiteren Elektrolyseeinheit umfasst.
8. Verfahren (100-300) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem weiterer Dampf unter Verwendung eines weiteren Dampferzeugers bereitgestellt wird.

9. Verfahren (100-300) nach einem der vorstehenden Ansprüche, bei dem die Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) zumindest zeitweise und/oder zumindest zum Teil unter Verwendung erneuerbarer Energie betrieben wird.

5
10
15
10. Anlage zur Erzeugung eines Syntheseprodukts, die eine Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) und ein Reaktionssystem (2) aufweist und für eine elektrochemische Bereitstellung eines oder mehrerer Syntheseprodukte unter Verwendung der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) und eine zumindest teilweise exotherme Umsetzung zumindest des einen oder der mehreren Syntheseprodukte unter Verwendung des Reaktionssystems (2) unter Erhalt von Abwärme eingerichtet ist, und die dafür eingerichtet ist, zumindest einen Teil der Abwärme zur Bereitstellung von Dampf zu verwenden und diesen der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) zuzuführen, wobei die Anlage ferner für einen Betrieb in einem ersten Verfahrensmodus und einem zweiten Verfahrensmodus eingerichtet ist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Anlage dafür eingerichtet ist, in dem Reaktionssystem (2) in dem ersten Verfahrensmodus weniger von dem einen oder den mehreren Syntheseprodukten pro Zeiteinheit umzusetzen als in dem zweiten Verfahrensmodus, und die Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) oder zumindest ein Teil von in der Hochtemperaturelektrolyseeinheit (1) enthaltenen Hochtemperaturelektrolysezellen in dem zweiten Verfahrensmodus mit einer geringen Dampfausnutzung zu betreiben als in dem ersten Verfahrensmodus.

20
11. Anlage nach Anspruch 10, die zur Durchführung eines Verfahrens (100-300) nach einem der Ansprüche 1 bis 9 eingerichtet ist.

25

30

35

40

45

50

55

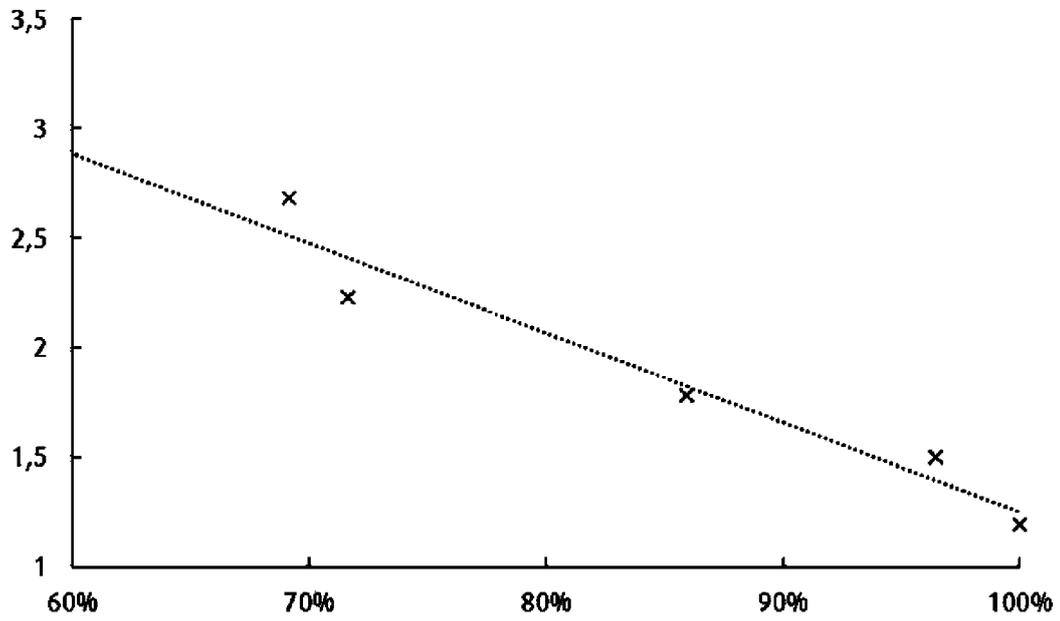


Fig. 1

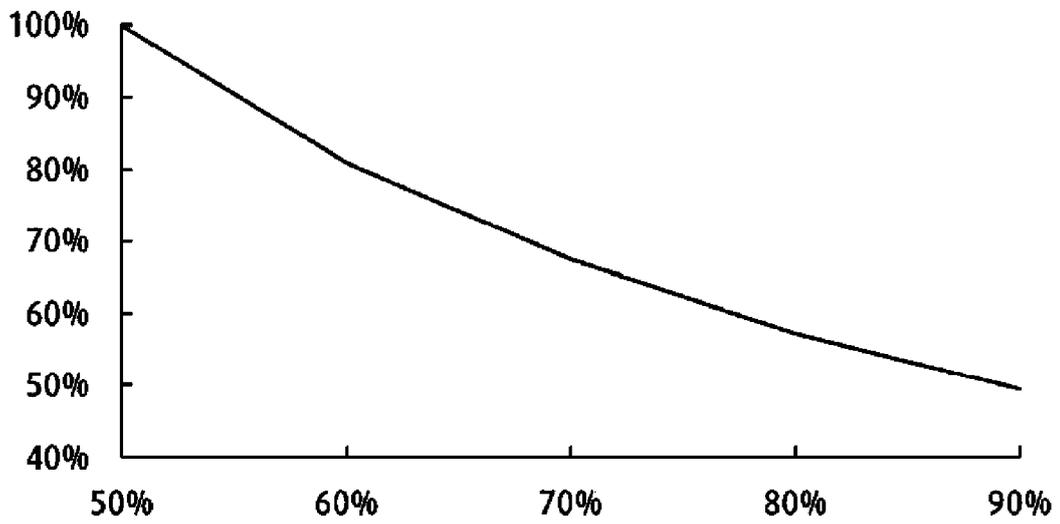


Fig. 2

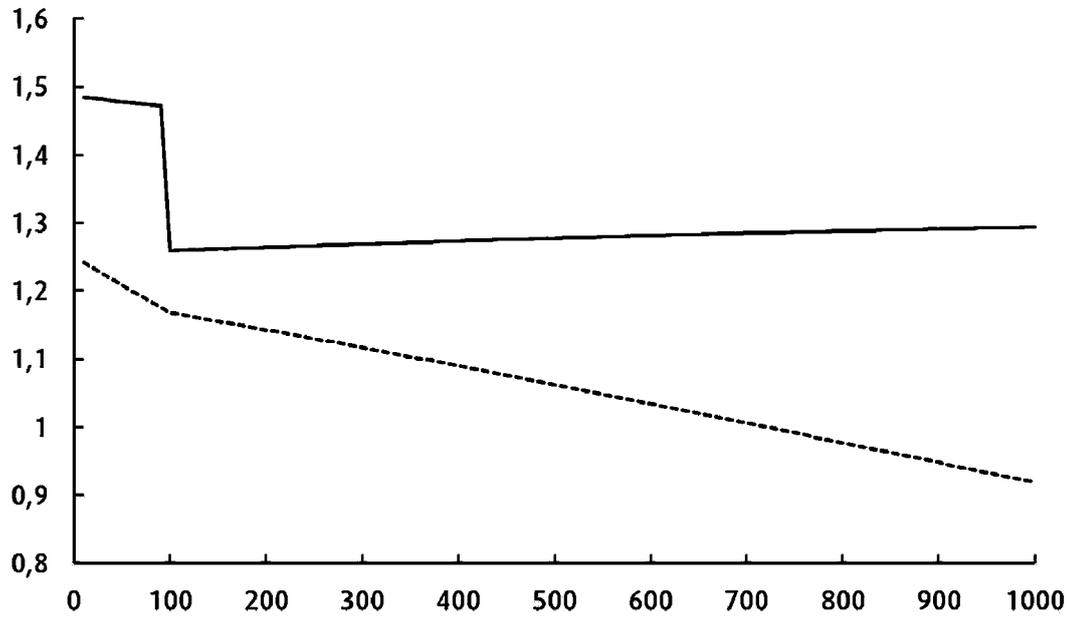


Fig. 3

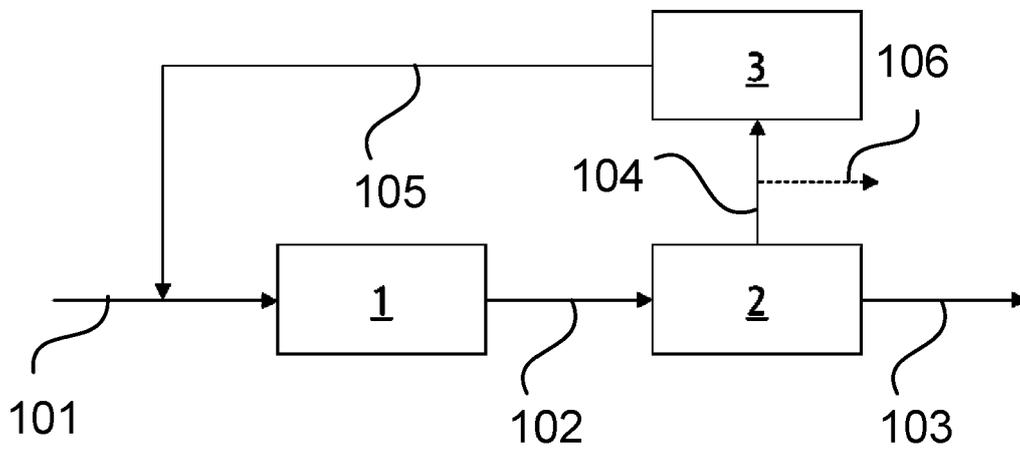


Fig. 4

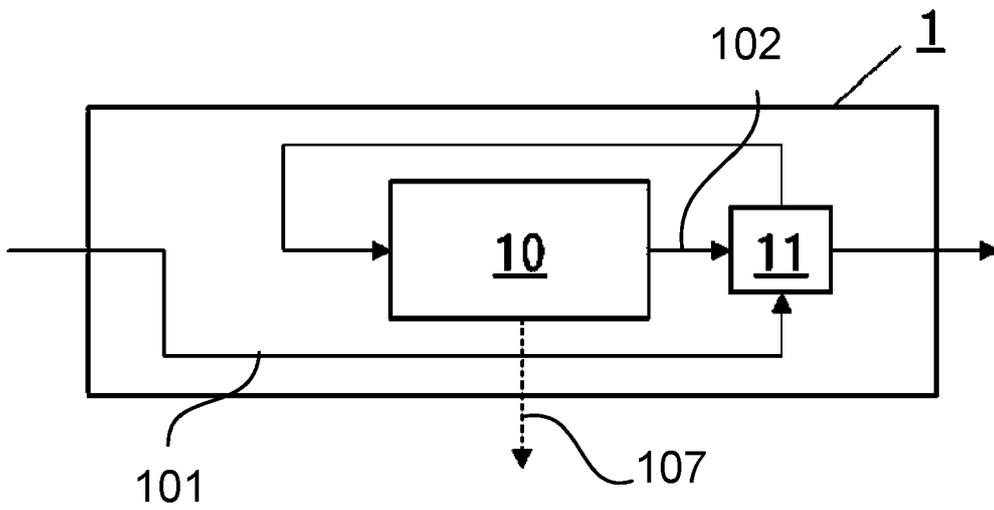


Fig. 5

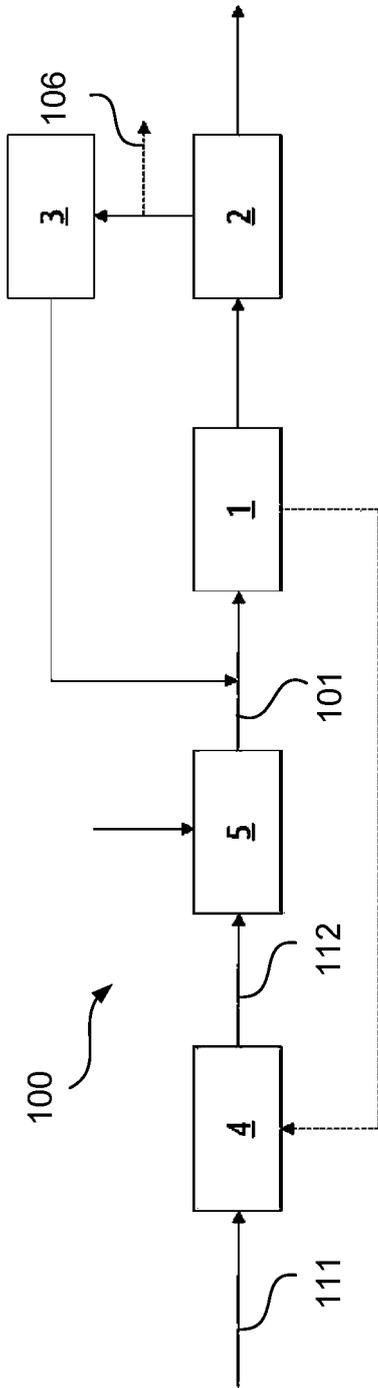


Fig. 6

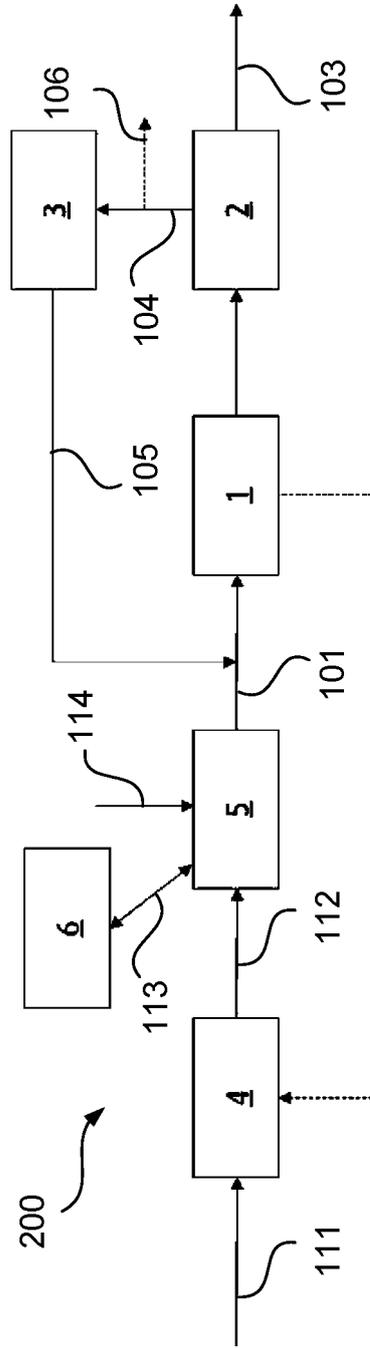


Fig. 7

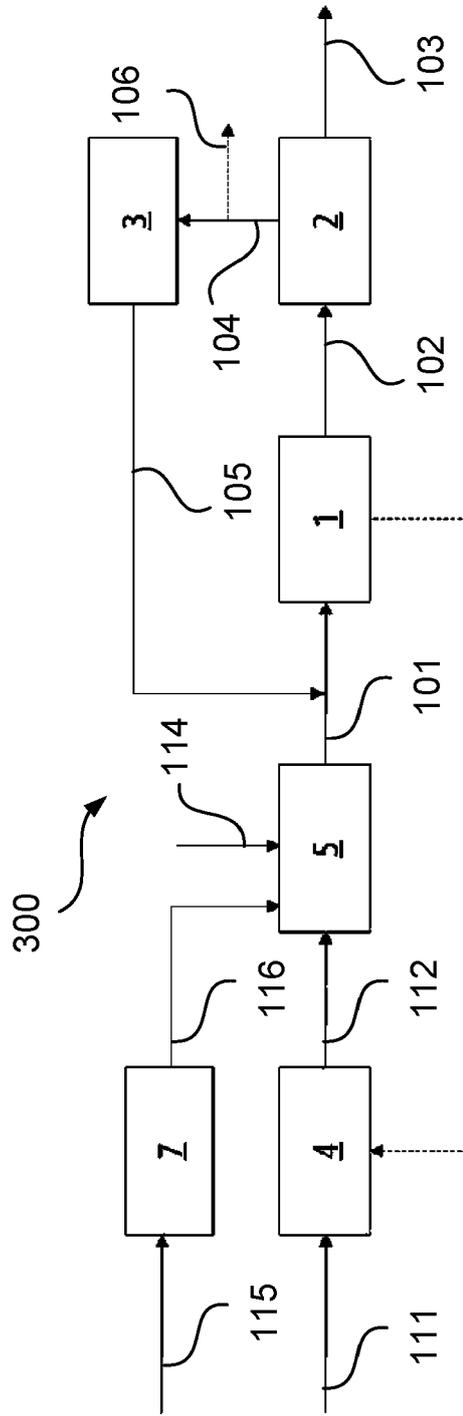


Fig. 8



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 02 0106

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2022/253456 A1 (LINDE GMBH [DE]) 8. Dezember 2022 (2022-12-08) * das ganze Dokument *	1-11	INV. C25B1/042 C25B15/08
X	US 2022/306559 A1 (MORTENSEN PETER MØLGAARD [DK] ET AL) 29. September 2022 (2022-09-29) * das ganze Dokument *	10, 11	
A		1-9	
X	WO 2022/078834 A1 (WINKLER WOLFGANG [DE]) 21. April 2022 (2022-04-21) * das ganze Dokument *	10, 11	
A		1-9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlussdatum der Recherche 8. Januar 2024	Prüfer Juhart, Matjaz
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

3
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 23 02 0106

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

08-01-2024

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
15	WO 2022253456 A1	08-12-2022	AU 2022285038 A1	30-11-2023
CA 3219382 A1			08-12-2022	
CN 117355487 A			05-01-2024	
TW 202248131 A			16-12-2022	
WO 2022253456 A1			08-12-2022	
20	US 2022306559 A1	29-09-2022	CA 3141818 A1	24-12-2020
CN 113993811 A			28-01-2022	
EP 3986830 A1			27-04-2022	
JP 2022537548 A			26-08-2022	
KR 20220024489 A			03-03-2022	
US 2022306559 A1			29-09-2022	
25	WO 2022078834 A1	21-04-2022	CN 116368264 A	30-06-2023
DE 102020006326 A1			21-04-2022	
EP 4229229 A1			23-08-2023	
US 2023392265 A1			07-12-2023	
WO 2022078834 A1			21-04-2022	
30				
35				
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

- US 6015537 A [0038]
- EP 2589574 B1 [0044] [0048]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **R. KÜNGAS.** Electrochemical CO₂ Reduction for CO Production: Comparison of Low- and High-Temperature Electrolysis Technologies. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, vol. 167, 044508 [0030]
- **L.D. GAINES.** Ammonia Synthesis Loop Variables Investigated by Steady-State Simulation. *Chem. Eng. Sci.*, 1979, vol. 34, 37-50 [0038]