



(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

- (43)

Veröffentlichungstag:
02.10.2024 Patentblatt 2024/40
- (51)

Internationale Patentklassifikation (IPC):
C10G 2/00 (2006.01) C25B 1/23 (2021.01)
- (21)

Anmeldenummer: 23164380.0
- (52)

Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
C10G 2/32; C25B 1/23
- (22)

Anmeldetag: 27.03.2023

- (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:
• Rüger, Dietmar
01728 Bannewitz (DE)
• Blumentritt, Robert
01159 Dresden (DE)
• Rief, Christoph
01307 Dresden (DE)
- (74)

Vertreter: Hauck Patentanwaltspartnerschaft
mbB
Postfach 11 31 53
20431 Hamburg (DE)
- (71)

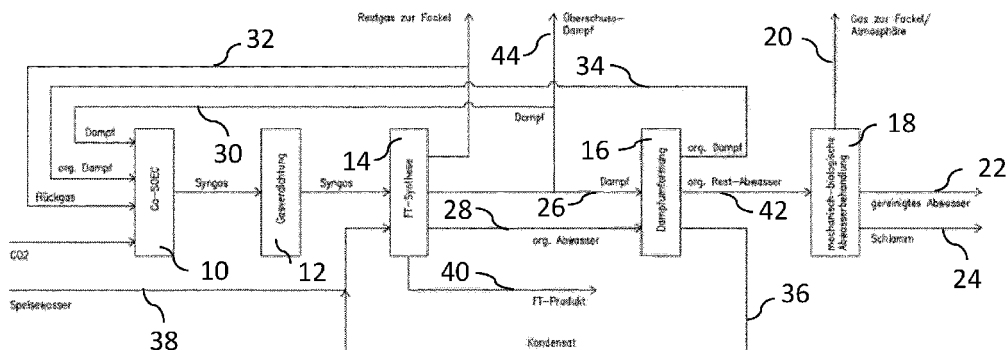
Anmelder: Sunfire GmbH
01237 Dresden (DE)

(54)

POWER-TO-LIQUID-VORRICHTUNG SOWIE POWER-TO-LIQUID-VERFAHREN

- (57)

Power-to-Liquid-Vorrichtung umfassend eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) zur Durchführung einer Fischer-Tropsch-Synthese, einen Co-Elektrolyseur (10) und einen Dampfumformer (16), wobei die Power-to-Liquid-Vorrichtung wie folgt eingerichtet ist:
• ein Synthesegas aus dem Co-Elektrolyseur (10) wird der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) zugeführt,
• ein Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird aus der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) dem Dampfumformer (16) zugeführt und
• ein bei dem Dampfumformer (16) anfallendes Gemisch aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird eingangsseitig dem Co-Elektrolyseur (10) zugeführt.



Figur 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Power-to-Liquid-Vorrichtung sowie ein Power-to-Liquid-Verfahren. Unter dem Begriff "Power-to-Liquid" (PtL) versteht man die Umwandlung von elektrischem Strom in Flüssigkraftstoff. Bei dem Power-to-Liquid-Prozess handelt es sich um eine Aneinanderreihung verschiedener Teilprozesse, die zur Herstellung von flüssigem Kraftstoff führen. Im Sinne der vorliegenden Anmeldung werden auch die Teilprozesse und die Vorrichtungen, die in den Teilprozessen eingesetzt werden, als PtL-Prozess oder als PtL-Vorrichtung bezeichnet, auch wenn deren Produkte noch kein Flüssigkraftstoff, sondern Vorprodukte dazu sind. Neben dem Einsatz von Strom für die Elektrolyse erfordern die PtL-Prozesse zudem die Bereitstellung von Wasser (H_2O) und Kohlendioxid (CO_2).

[0002] Im Rahmen einer Fischer-Tropsch-Synthese (FT-Synthese) fällt reaktionsbedingt eine große Menge Reaktionswasser an, das neben nicht vollständig abgetrennten, nicht löslichen Kohlenwasserstoffen auch einen hohen Anteil gelöster Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise organische Säuren, Alkohole, Aldehyde, Ketone und anderen organischen Verbindungen enthält. Üblicherweise wird solches sog. organisches Wasser aus dem Prozess abgeführt und nach einer Abwasserreinigung in das öffentliche Abwassernetz eingeleitet oder in einem Wasserkreislauf wieder verwendet. Geeignete Reinigungsverfahren sind beispielsweise mechanischbiologisch und/oder chemische Aufbereitungsverfahren. Aus dem Abwasser als Klärschlamm abgeschiedene Kohlenwasserstoffe werden beispielsweise entsorgt oder verbrannt, wobei CO_2 an die Umgebung freigesetzt wird. Bei einer biologischen Aufbereitung kann dabei freiwerdendes methanhaltiges Klärgas durch eine Verbrennung energetisch verwertet werden. Auch dabei wird CO_2 in die Atmosphäre freigesetzt.

[0003] Andererseits wird bei PtL-Verfahren zur Erzeugung von Synthesegas neben H_2O für die Erzeugung von Wasserstoff (H_2), CO_2 zur Erzeugung von Kohlenmonoxid (CO) benötigt. Wasser ist ein teurer und in bestimmten Regionen auch knapper Rohstoff, mit dem sparsam umzugehen ist. Die Gewinnung von Kohlendioxid aus der Luft ist sehr verfahren- und energieaufwendig und damit auch teuer, so dass ein hoher Ausnutzungsgrad des Kohlenstoffs hin zum gewünschten Kohlenwasserstoffendprodukt anzustreben ist.

[0004] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Wirkungsgrad einer PtL-Vorrichtung sowie eines PtL-Prozesses im Hinblick auf die Ausnutzung des Kohlenstoffs zu verbessern.

[0005] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Power-to-Liquid-Vorrichtung mit den Merkmalen aus Anspruch 1 und ein Verfahren mit den Merkmalen aus Anspruch 12 gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen bilden die Gegenstände der Unteransprüche.

[0006] Die erfindungsgemäße Power-to-Liquid-Vorrichtung umfasst eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (FT-Syntheseeinrichtung) zur Durchführung einer Fischer-Tropsch-Synthese. Ferner sind ein Co-Elektrolyseur und ein Dampfumformer vorgesehen. Der Co-Elektrolyseur kann beispielsweise als ein Festoxid-Elektrolyseur (solid oxide electrolyzer = SOEC) ausgebildet sein, welcher ausgebildet ist, Wasserdampf, Kohlendioxid sowie auch kurzketten Kohlenwasserstoffe in Synthesegas umzuwandeln. Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird ein Synthesegas aus dem Co-Elektrolyseur der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung zugeführt. Ein Gemisch aus Wasser und Kohlenstoffverbindungen wird aus der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung einem Dampfumformer zugeführt, wobei ein in dem Dampfumformer anfallendes Gemisch aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen eingangsseitig dem Co-Elektrolyseur zugeführt wird. Das im Dampfumformer angefallene Gemisch aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung zurück an den Co-Elektrolyseur geführt, um dort wieder zu Synthesegas umgesetzt zu werden. Den Kohlenstoff-Ausnutzungsgrad (C-Ausnutzungsgrad) des PtL-Prozesses wird durch Verdampfung und Rückführung der Kohlenwasserstoffe in die Synthesegaserzeugung je nach Bedingungen in der FT-Synthese und der Zusammensetzung des organischen Abwassers um 0,5 % bis 2 % erhöht. Insbesondere bei der Gewinnung von CO_2 aus der Luft, wo lediglich eine CO_2 -Konzentration von 0,04 % vorliegt, kann die Erhöhung des C-Ausnutzungsgrades relativ viel Aufwand und Energie für die zusätzliche CO_2 -Gewinnung eingespart werden. Ein weiterer besonderer Vorteil liegt in der Reduzierung des verfahrenstechnischen Aufwands für eine konventionelle Abwasseraufbereitung.

[0007] In einer Weiterbildung ist der Dampfumformer der PtL-Vorrichtung eingerichtet, um ein bei der Dampfumformung anfallendes Kondensat zusammen mit einem aus einem Wasserversorgungssystem zugeführten Speisewasser der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung zuzuführen. Die Rückführung des Kondensatwassers zusammen mit frischem Speisewasser, wobei diese in einer bevorzugten Ausgestaltung gemeinsam aufbereitet werden können, erlaubt die Verwertung von kohlenstoffhaltigem Wasser, wodurch der C-Ausnutzungsgrad und die Ausnutzung der thermischen Energie aus dem dem Dampfumformer zugeführten Dampf erhöht wird. Aus der Fischer-Tropsch-Synthese kommend wird im Dampfumformer die thermische Energie des Dampfes eingesetzt, um das ebenfalls aus der Fischer-Tropsch-Synthese stammende organische Abwasser teilweise zu verdampfen. Hierbei kondensiert der Dampf aus der Fischer-Tropsch-Synthese und wird als Kondensat zusammen mit weiterem Speisewasser der Fischer-Tropsch-Synthese wieder zugeführt.

[0008] In einer bevorzugten Weiterbildung ist der Dampfumformer eingerichtet, um ein bei der Dampfumformung anfallendes Restwasser einer biologisch-mechanischen Wasseraufbereitung zuzuführen. Die Menge an Restwasser ist

durch die Rückführung von organischem Dampf und Kondensat deutlich reduziert gegenüber herkömmlichen PtL-Vorrichtungen.

[0009] In einer bevorzugten Weiterbildung ist die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung eingerichtet, um ein bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallendes Gas teilweise als Rückgas eingangsseitig in den Co-Elektrolyseur zu führen.

[0010] In einer bevorzugten Ausgestaltung ist die PtL-Vorrichtung mit ihrer Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung dazu ausgelegt, um das bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Rückgas teilweise als Restgas abzuführen. Das bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Gas wird also in einer bevorzugten Ausgestaltung als Rückgas der Co-Elektrolyse hinzugeführt und teilweise als Restgas abgeführt, beispielsweise um abgefackelt zu werden.

[0011] In einer bevorzugten Ausgestaltung ist die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung dazu eingerichtet, anfallenden Dampf ganz oder teilweise an den Dampfumformer zur Rekuperation von Wärme aus dem Dampf zuzuführen. Der dabei kondensierte Dampf wird, wie bereits erwähnt, als Kondensat bevorzugt zusammen mit Speisewasser aufbereitet und der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung wieder zugeführt.

[0012] In einer bevorzugten Weiterbildung ist die Fischer-Tropsch-Synthese dazu eingerichtet, den anfallenden Dampf nicht nur an den Dampfumformer zur Rekuperation von Wärme aus dem Dampf zu führen, sondern auch den anfallenden Dampf teilweise an den Co-Elektrolyseur zurückzuführen. Auch kann neben der Rückführung an den Co-Elektrolyseur ein Teil des bei der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung anfallenden Dampfes als Überschussdampf abgeführt werden.

[0013] In einer bevorzugten Ausgestaltung der PtL-Vorrichtung ist mindestens ein Wärmetauscher in einer Zuleitung für das Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen zu dem Dampfumformer vorgesehen. Bevorzugt wird der mindestens eine Wärmetauscher mit einem aus dem Dampfumformer herausgeführten Dampf und/oder mit aus dem Dampfumformer austretendem Restwasser mit Wärme gespeist.

[0014] In einer bevorzugten Weiterbildung ist die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung mit mindestens einen Abscheider ausgestattet, der das bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen entspannt und dabei bereits vorentgast.

[0015] Die erfindungsgemäße Aufgabe wird ebenfalls durch ein PtL-Verfahren mit den Merkmalen aus Anspruch 12 gelöst. Das erfindungsgemäße PtL-Verfahren verwendet eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung und einen Co-Elektrolyseur. Das Verfahren weist folgende Verfahrensschritte auf:

- Zuführen von CO₂ und Dampf zu dem Co-Elektrolyseur,
- Zuführen von Synthesegas aus dem Co-Elektrolyseur zu einer Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung,
- Durchführen einer Fischer-Tropsch-Synthese,
- Zuführen eines Gemisches aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus der Fischer-Tropsch-Synthese an einen Dampfumformer, und
- Zuführen eines Gemisches aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus dem Dampfumformer eingangsseitig in den Co-Elektrolyseur.

[0016] Der Verfahrensschritt der Rückführung eines Gemisches aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen in den Co-Elektrolyseur erhöht den C-Ausnutzungsgrades des PtL-Verfahrens, reduziert den verfahrenstechnisch erforderlichen Aufwand für die Abwasseraufbereitung und reduziert klimaschädliche Emissionen.

[0017] In einer bevorzugten Weiterbildung wird das bei der Dampfumformung anfallende Kondensat zusammen mit aus einem Wasserversorgungssystem zugeführten Speisewasser der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt. Bevorzugt wird auch der bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Dampf ganz oder teilweise als Dampf eingangsseitig der Co-Elektrolyse und/oder als Heizdampf der Dampfumformung zugeführt. Auch ist es möglich, dass ein Teil des bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Dampfes als Überschussdampf abgeführt wird.

[0018] In einer bevorzugten Weiterbildung wird das Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen in einer Zuleitung für den Dampfumformer über mindestens einen Wärmetauscher erhitzt, wobei der mindestens eine Wärmetauscher mit dem dem Dampfumformer zugeführten Heizdampf und/oder mit dem aus dem Dampfumformer abgeführten Restwasser gespeist wird.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren wird nachfolgend in einem Ausführungsbeispiel näher erläutert:

Figur 1 zeigt den erfindungsgemäßen PtL-Vorgang,

Figur 2 zeigt bisherige PtL-Verfahren nach dem Stand der Technik und

Figur 3 zeigt eine Detailansicht für die Arbeit des Dampfumformers.

[0020] Figur 1 zeigt einen schematischen Ablauf eines erfindungsgemäßen PtL-Prozesses, dargestellt sind die Co-Elektrolyse 10, die Gasverdichtung 12, die Fischer-Tropsch-Synthese 14 und die Dampfumformung 16. Organisches Restabwasser geht in eine mechanisch-biologische Abwasserbehandlung 18, deren Produkte als Gas 20 verbrannt

oder in die Atmosphäre entlassen werden, als ein gereinigtes Abwasser 22 wieder einem Wasserversorgungssystem zugeführt bzw. als Schlamm 24 entsorgt werden.

[0021] Bei der Fischer-Tropsch-Synthese 14 wird der erzeugte (saubere) Dampf 26 nicht direkt der Co-Elektrolyse (Co-SOEC) 10 zugeführt, sondern mindestens teilweise als Wärmequelle für eine Dampfumformung 16 mit dem in der FT-Synthese anfallenden organischen Abwasser eingesetzt. Der Dampf 26 liegt an dem Dampfumformer 16 an, wo ein Teil seines Wärmeinhalts zum Verdampfen des organischen Abwassers 28 eingesetzt wird. Ein weiterer Teil des Dampfes aus der Fischer-Tropsch-Synthese 14 liegt als Dampf 30 an der Co-SOEC 10 an. In dem Dampfumformer 16 wird neben dem Wasser auch ein Großteil der im Wasser gelösten Kohlenwasserstoffe mit verdampft, da es sich dabei hauptsächlich um leichte Verbindungen mit niedriger Verdampfungstemperatur handelt. Allgemein setzt sich das organische Abwasser bei der Fischer-Tropsch-Synthese aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Karbonsäuren und gelöstem Kohlendioxid zusammen. Die nicht löslichen Kohlenwasserstoffe im Reaktionswasser der Fischer-Tropsch-Synthese sind beispielsweise Alkane, iso-Alkane und Alkene. Verbindungen, die eine zu hohe Verdampfungstemperatur besitzen, können mit dem eingesetzten Heizdampf nicht verdampft werden, es verbleibt aber dennoch eine deutlich geringere Abwassermenge mit einem wesentlich geringeren Anteil an gelöstem Kohlenstoff. Diese geringere Abwassermenge kann ohne weiteres oder allenfalls mit geringerem Behandlungsaufwand in ein beispielsweise öffentliches Abwassernetz eingeleitet werden.

[0022] An dem Co-Elektrolyseur 10 wird das Wasserdampf-Gas-Gemisch anstatt des sauberen Wasserdampfes aus der FT-Synthese zur Erzeugung von H_2 und CO eingesetzt. Die enthaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe werden dabei im Co-Elektrolyseur 10 in Anwesenheit von Wasserdampf in CO und H_2 umgewandelt. Hierzu ist der Co-Elektrolyseur bevorzugt auch mit einem internen katalytischen Reformier aus gestattet, der die enthaltenen gasförmigen Kohlenwasserstoffe umwandelt. Neben dem Dampf 30 aus der FT-Synthese wird dem Co-SOEC 10 auch Rückgas 32 aus der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt. Als weitere Zufuhr zur Co-SOEC ist der organische Dampf 34 aus der Dampfumformung 12 vorgesehen. Der organische Dampf 34 setzt sich zusammen aus H_2O , CO_2 Alkanen, Alkenen und sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen. Die für die Gaszuführung zu der Co-SOEC 10 ergeben sich folgende Hauptströme.

CO ₂ :	m = 300 kg/h p = 3 bar(a) T = 20 °C	
Dampf:	m = 207,4 kg/h p = 4 bar(a) T = 180 °C	
Organischer Dampf	m = 140 kg/h p = 3 bar(a) T = 133°C	H ₂ O: 0,9804 kg/kg CO ₂ : 0,0012 kg/kg Alkane: 1,13E-5 kg/kg Alkene: 4,3E-6 kg/kg Oxygenate: 0,0184 kg/kg
Rückgas aus Fischer-Tropsch-Synthese:	m = 153,9 kg/h p = 5,5 bar(a) T = 13°C	H ₂ O: 0,0011 kg/kg N ₂ : 0,0002 kg/kg CO ₂ : 0,6684 kg/kg H ₂ : 0,0176 kg/kg CO: 0,1831 kg/kg Alkane: 0,1027 kg/kg
		Alkene: 0,0258 kg/kg Oxygenate: 0,0011 kg/kg
Synthesegas:	m = 430 kg/h p = 1,05 bar(a) t = 35°C	

[0023] Die gasförmigen Kohlenwasserstoffe aus dem organischen Dampf 34 sowie dem Rückgas 32 der Fischer-Tropsch-Synthese werden in der Co-SOEC 10 vor der Elektrolyse in dem integrierten katalytischen Reformier unter Zufuhr von heißem Wasserdampf in CO und H_2 umgewandelt.

[0024] An dem Dampfumformer 16 liegt der Dampf 26 aus der FT-Synthese 14 an. Diesem Dampf wird zum Verdampfen

des organischen Abwassers 28 seine Wärme entzogen, so dass der Dampf auskondensiert und als Kondensat 36 gemeinsam mit frischem Speisewasser 38 wieder der Fischer-Tropsch-Synthese 14 zugeführt wird. Die Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese 40 werden separat in dem PtL-Prozess für weitere Synthese- und sonstige zur Herstellung von Flüssigkraftstoff notwendige Verfahrensschritte weitergeführt.

[0025] Deutlich werden die Vorteile der in Figur 1 vorgestellten Synthese durch einen Vergleich mit dem Stand der Technik, wie er in Figur 2 dargestellt ist. Im Stand der Technik arbeitet ebenfalls eine Co-Elektrolyse 110, an der Rückgas und Dampf aus der Fischer-Tropsch-Synthese 114 anliegen. Das gewonnene Synthesegas der Co-Elektrolyse 110 liegt an einer Gasverdichtung 112 an und wird der Fischer-Tropsch-Synthese 114 zugeleitet. Das organische Abwasser 128 aus der Fischer-Tropsch-Synthese wird direkt der mechanisch-biologischen Abwasserbehandlung 118 zugeführt. Der Vergleich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren aus Figur 1 zeigt deutlich, dass der Wärmeinhalt des organischen Abwassers 128 nicht genutzt und die im organischen Abwasser enthaltenen Kohlenstoff-Verbindungen mit dem organischen Abwasser verlorengehen.

[0026] Mit dem erfindungsgemäß vorgesehenen Dampfumformer können technisch alle mit ökonomisch sinnvoll verdampfbaren Verbindungen verdampft werden. Es ist aber auch möglich, die in dem organischen Abwasser 28 enthaltenen, nicht ökonomisch verdampfbaren Kohlenwasserstoffe vor der Verdampfung mit geeigneten Maßnahmen, wie beispielsweise Dichtentrennung, Filtration oder Ähnlichem abzutrennen. Auf diese Weise würde der C-Ausnutzungsgrad des PtL-Prozesses noch einmal erhöht werden. Eine solche Abtrenneinrichtung ist in Figur 1 nicht dargestellt.

[0027] Beim Verdampfen der löslichen Verbindungen ist zu beachten, dass durch die Verdampfung eine Abreicherung der Kohlenwasserstoffe in der Flüssigphase und eine Anreicherung von Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase erfolgt. Dies bedeutet, dass die Konzentration an Kohlenwasserstoffen in der Flüssigphase sinkt und daher schon eine Teilverdampfung ausreichen kann, um eine ausreichende Wasserqualität für eine weniger aufwändigen Aufbereitung des organischen Abwassers zu erzielen. Neben dem Dampf 26 aus der FT-Synthese 14, können selbstverständlich auch andere Wärmequellen noch in der Dampfumformung eingesetzt werden.

[0028] Eine Detailansicht für eine mögliche Ausgestaltung des Dampfumformers 16 ist in Figur 3 dargestellt. Der aus der Fischer-Tropsch-Synthese stammende Dampf 26 wird einem Wärmetauscher 210 zugeführt. Verdampft wird das organische Abwasser 28, das dem Dampfumformer 16 zugeführt wird. Das zugeführte organische Abwasser 28 wird über zwei Wärmetauscher 212, 214 vorgeheizt. Der Wärmetauscher 214 wird von dem Kondensat 36 aus dem Dampfumformer 16 gespeist. Der Wärmetauscher 212 wird von dem organischen Restabwasser 42 aus dem Dampfumformer gespeist. Über zusätzliches Kühlwasser 216 kann das organische Abwasser 42 vollständig heruntergekühlt werden. Der in dem Dampfumformer 16 erzeugte organische Dampf 34 wird der Co-Elektrolyse 10 zugeführt. Optional ist es auch möglich, dem Dampfumformer 16 auch CO₂ 220 zuzuführen.

[0029] In der Gasverdichtung 12 in Figur 1 wird das Synthesegas vom Druck der Gaserzeugung in der Co-SOEC mit ca. 1 bar(a) auf den Druck für die Synthese verdichtet. Der Druck der Synthese ist abhängig von den genauen Randbedingungen der Fischer-Tropsch-Synthese. In der Regel wird diese bei ca. 20 bar(a) bis 60 bar(a) betrieben. Der Gasverdichter 12 ist aufgrund des großen Verdichtungsverhältnisses mehrstufig ausgebildet und kann mit Zwischenkühlungen ausgestattet sein. In den Zwischenkühlungen wird ein Teil des Wassers aus dem Synthesegas auskondensiert.

[0030] Das Speisewasser 38 wird in einer üblichen Speisewasseraufbereitung entsalzen und (thermisch) entgast. Das in der Dampfumformung anfallende Kondensat wird, bevor es wieder als Speisewasser eingesetzt werden kann, ebenfalls entgast. Dazu wird das Kondensat zurück in die Speisewasseraufbereitung geleitet, wo die Entgasung zusammen mit dem entsalzten Speisewasser erfolgen kann.

[0031] Die Dampferzeugung der Fischer-Tropsch-Synthese erfolgt indirekt in einer Reaktorkühlung. Dazu wird Siedewasser aus einer Dampftrommel mittels Pumpe oder im Naturumlauf dem Fischer-Tropsch-Reaktor zugeführt. Das Siedewasser umströmt die mit Katalysator gefüllten Reaktionsrohre, durch die das Synthesegas strömt und sich dabei zu den Produkten 40 der Fischer-Tropsch-Synthese umsetzt. Dabei wird die Reaktionswärme abgeführt. Ein Teil des Siedewassers verdampft hierbei. Das teilverdampfte Siedewasser gelangt zurück zur Dampftrommel, wo der Dampf vom restlichen Siedewasser getrennt wird. Der erzeugte Dampf wird druckgeregelt aus der Dampftrommel abgegeben und das Siedewasser wieder dem Fischer-Tropsch-Reaktor zugeführt. Das durch die Dampfabgabe verbrauchte Siedewasser in der Dampftrommel und im Kühlkreislauf wird vollständig geregelt durch Speisewasser ersetzt.

[0032] Der CO-Umsatz im Fischer-Tropsch-Reaktor ist begrenzt und liegt bei einem einmaligen Durchgang des Synthesegases durch den Reaktor bei ca. 30 % bis 50 %. Grund für die Begrenzung ist, dass durch die Kühlung sichergestellt werden muss, dass die stark exothermen Reaktionen nicht zur Überhitzung am Katalysator führen und diesen eventuell schädigen. Um dennoch einen CO-Umsatz von mehr als 90 % zu erzielen, wird das nach der Reaktion verbleibende Reaktionsgas durch Kühlung und Abtrennung der flüssigen Kohlenwasserstoffe und des Reaktionswassers in den Trennbehältern mittels eines Verdichters rezirkuliert und zusammen mit dem frischen Synthesegas dem Reaktor wieder zugeführt. Die Kreislaufgasmenge wird so eingestellt, dass das Molverhältnis am Austritt des Reaktors im zulässigen Bereich bleibt und der gesamte CO-Umsatz ausreichend hoch ist. Durch die Kreislauf-Betrieb kommt es zur Anreicherung von Gaskomponenten, die nicht an der Fischer-Tropsch-Reaktion beteiligt sind, wie beispielsweise N₂, CO₂, CH₄ und

weiteren leichten, nicht kondensierbaren Kohlenwasserstoffen.

[0033] Deshalb wird aus dem Kreislauf die überschüssige Gasmenge druckgeregelt als Purgegas abgegeben. Um einen möglichst hohen C-Umsatz im Gesamtprozess zu erreichen, ist es wünschenswert, das gesamte aus dem Kreislauf abgeführte Gas zurück zur Gaserzeugung zu geben. Da aber auch N₂ zum Beispiel über das in der Gaserzeugung eingesetzte CO₂ in den Prozess gelangt, würde sich bei einer vollständigen Wiederaufbereitung des Purgegases in der Gaserzeugung der N₂-Anteil im Prozess erhöhen. Um das zu verhindern, muss entsprechend der N₂-Konzentration im Purgegas eine geringere Gasmenge zur Fackel abgeführt werden.

[0034] Der Dampf 26 aus der Fischer-Tropsch-Synthese 14, der als Heizdampf in dem Dampfumformer 16 eingesetzt wird, hat typischerweise einen Druck von 7 bar(a) bis 10 bar(a) und eine Temperatur von 165°C bis 180°C. Der in der FT-Synthese 14 durch Reaktorkühlung erzeugte Dampf 26 wird als Heizdampf zur Eindampfung des organischen Abwassers und als Zusatzdampf in die Co-SOEC zur Einstellung des H₂: CO-Molverhältnisses im Synthesegas eingesetzt. Dies bedeutet, der in der Eindampfung erzeugte organische Dampf 34 ist für sich allein genommen für die Co-SOEC nicht ausreichend. Da mehr Dampf erzeugt wird, als Dampfbedarf in der Co-SOEC und in der Eindampfung am Dampfumformer 16 erforderlich ist, kann der verbleibende Überschussdampf 44 für Vorheizzwecke, wie beispielsweise für die Speisewasseraufbereitung oder Ähnliches, eingesetzt werden. Es ergeben sich in einem beispielhaften Prozess folgende Massenverhältnisse.

Dampferzeugung in der FT-Synthese:	m = 524,6 kg/h
Dampfbedarf in der Eindampfung:	m = 140,8 kg/h
Zusatzdampf in der Co-SOEC:	m = 207,4 kg/h
Überschussdampf für Heizzwecke:	m = 176,4 kg/h

[0035] Der C-Ausnutzungsgrad des erfindungsgemäßen PtL-Prozesses wird durch Verdampfung und Rückführung der Kohlenwasserstoffe in die Gaserzeugung (Co-SOEC) je nach Bedingungen in der FT-Synthese und der Zusammensetzung des organischen Abwassers um ca. 0,5 % bis 2,0 % erhöht. Diese Erhöhung bildet vor dem Hintergrund des notwendigen Aufwandes für eine CO₂-Gewinnung beispielsweise aus der Luft, so wird relativ viel Aufwand und Energie für zusätzliche CO₂-Gewinnung eingespart. Ein weiterer Nutzen der Erfindung liegt in der Einsparung von verfahrenstechnischem Aufwand für eine Abwasseraufbereitung sowie der Vermeidung von klimaschädlichen Emissionen.

Bezugszeichenliste

[0036]

- 10 Co-Elektrolyse / Co-Elektrolyseur
- 12 Gasverdichtung
- 14 Fischer-Tropsch-Synthese
- 16 Dampfumformer
- 18 Abwasserbehandlung
- 20 Gas zur Fackel/Atmosphäre
- 22 gereinigtes Abwasser
- 24 Schlamm aus Abwasser
- 26 Dampf aus FT-Synthese
- 28 organisches Abwasser aus FT-Synthese
- 30 Dampf zurückgeführt
- 32 Rückgas
- 34 organischer Dampf aus Dampfumformer
- 36 Kondensat aus Dampfumformer
- 38 Speisewasser
- 40 Fischer-Tropsch-Synthese-Produkt
- 42 organisches Restabwasser
- 44 Überschuss-Dampf
- 110 Co-Elektrolyse
- 112 Gasverdichtung
- 114 Fischer-Tropsch-Synthese

118	Abwasserbehandlung
128	organisches Abwasser
212	Wärmetauscher
214	Wärmetauscher
5 216	Kühlwasser

Patentansprüche

- 10 1. Power-to-Liquid-Vorrichtung umfassend eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) zur Durchführung einer Fischer-Tropsch-Synthese, einen Co-Elektrolyseur (10) und einen Dampfumformer (16), die wie folgt eingerichtet ist:
 - ein Synthesegas aus dem Co-Elektrolyseur (10) wird der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) zugeführt,
 - ein Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird aus der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) dem Dampfumformer (16) zugeführt und
 - ein bei dem Dampfumformer (16) anfallendes Gemisch aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen wird eingangsseitig dem Co-Elektrolyseur (10) zugeführt.
- 20 2. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dampfumformer (16) eingerichtet ist, um ein bei der Dampfumformung anfallendes Kondensat (36) zusammen mit aus einem Wasserversorgungssystem zugeführtem Speisewasser (38) der Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) zuzuführen.
- 25 3. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Dampfumformer (16) eingerichtet ist, um ein bei der Dampfumformung anfallendes Restwasser (42) einer biologisch/mechanischen Wasseraufbereitung (18) zuzuführen.
- 30 4. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) eingerichtet ist, um ein bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallendes Gas teilweise als Rückgas (34) eingangsseitig in den Co-Elektrolyseur (10) zu führen.
- 35 5. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) eingerichtet ist, um das bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallende Rückgas teilweise als Restgas abzuführen.
- 40 6. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) dazu eingerichtet ist, anfallenden Dampf (26) ganz oder teilweise an den Dampfumformer (16) zur Rekuperation von Wärme aus dem Dampf zu führen.
- 45 7. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) dazu eingerichtet ist, anfallenden Dampf (26) teilweise an den Co-Elektrolyseur (10) zu führen.
8. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) dazu eingerichtet ist, anfallenden Dampf (26) teilweise als Überschussdampf (44) abzuführen.
- 50 9. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens ein Wärmetauscher (212, 214) in einer Zuleitung für das Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen an den Dampfumformer (16) vorgesehen ist.
- 55 10. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** der mindestens eine Wärmetauscher (212, 214) mit aus dem Dampfumformer (16) herausgeführtem Dampf (34) und/oder mit aus dem Dampfumformer austretendem Restwasser (42) mit Wärme gespeist wird.
11. Power-to-Liquid-Vorrichtung nach Anspruch 9 oder 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) mindestens einen Abscheider aufweist, der das bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallenden Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen entspannt und dabei vorentgast.

12. Power-to-Liquid-Verfahren unter Verwendung einer Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14) und eines Co-Elektrolyseurs (10), das folgende Verfahrensschritte aufweist:

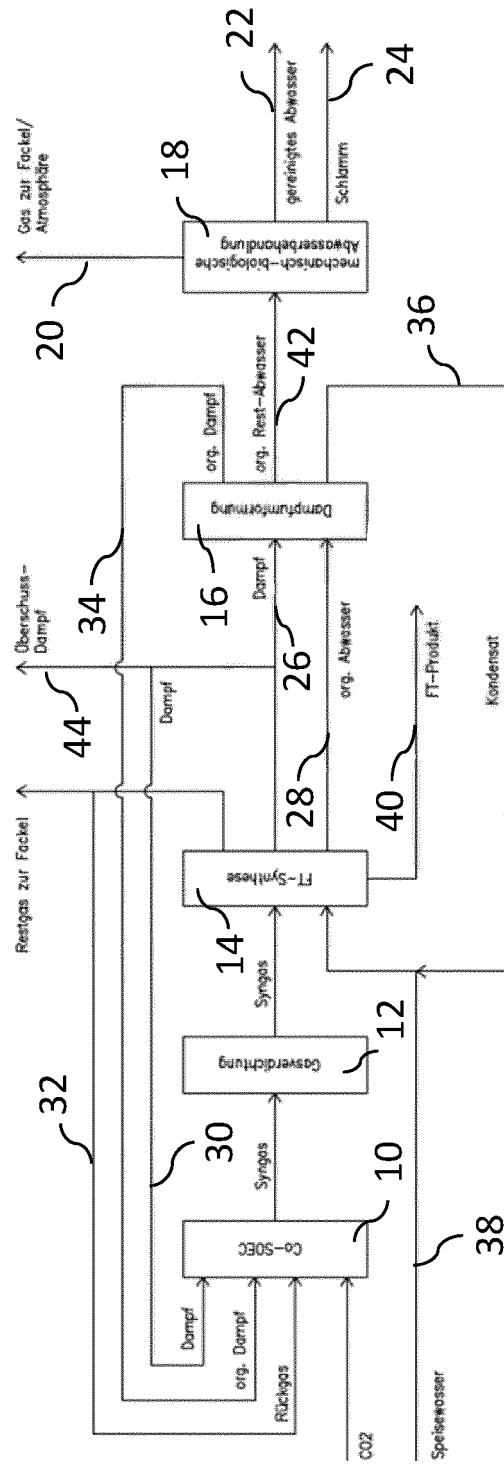
- Zuführen von CO₂ und Dampf zu dem Co-Elektrolyseur (10),
- Zuführen von Synthesegas aus dem Co-Elektrolyseur zu einer Fischer-Tropsch-Syntheseeinrichtung (14),
- Durchführen einer Fischer-Tropsch-Synthese,
- Zuführen eines Gemisches aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus der Fischer-Tropsch-Synthese an einen Dampfumformer (16) und
- Zurückführen eines Gemischs aus Dampf und gasförmigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen aus dem Dampfumformer (16) eingangsseitig in den Co-Elektrolyseur (10).

13. Power-to-Liquid-Verfahren nach Anspruch 12, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Dampfumformung anfallendes Kondensat zusammen mit aus einem Wasserversorgungssystem zugeführtem Speisewasser der Fischer-Tropsch-Synthese zugeführt wird.

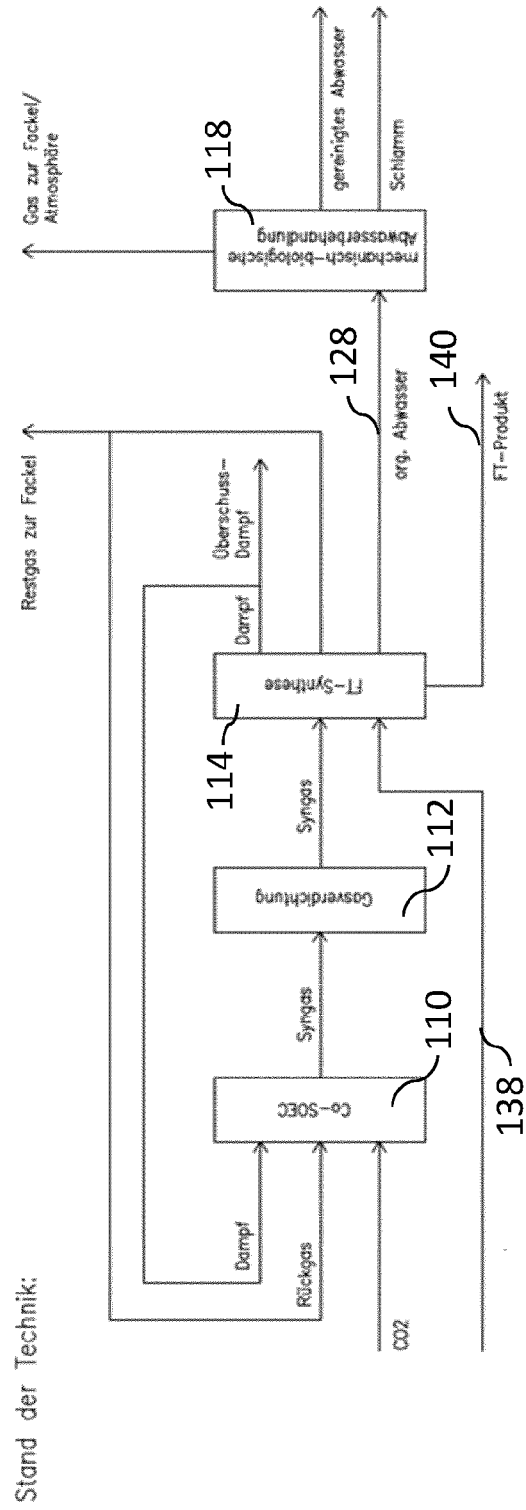
14. Power-to-Liquid-Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallender Dampf ganz oder teilweise als Dampf eingangsseitig der Co-Elektrolyse und/oder als Heizdampf der Dampfumformung zugeführt wird.

15. Power-to-Liquid-Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** bei der Fischer-Tropsch-Synthese anfallender Dampf ganz oder teilweise als Überschusdampf abgeführt wird.

16. Power-to-Liquid-Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Gemisch aus flüssigem Wasser und Kohlenwasserstoff-Verbindungen in einer Zuleitung für den Dampfumformer über mindestens einen Wärmetauscher erhitzt wird, wobei der mindestens eine Wärmetauscher mit dem Dampfumformer zugeführten Heizdampf und/oder mit dem aus dem Dampfumformer austretenden Restwasser gespeist wird.



Figur 1



Figur 2

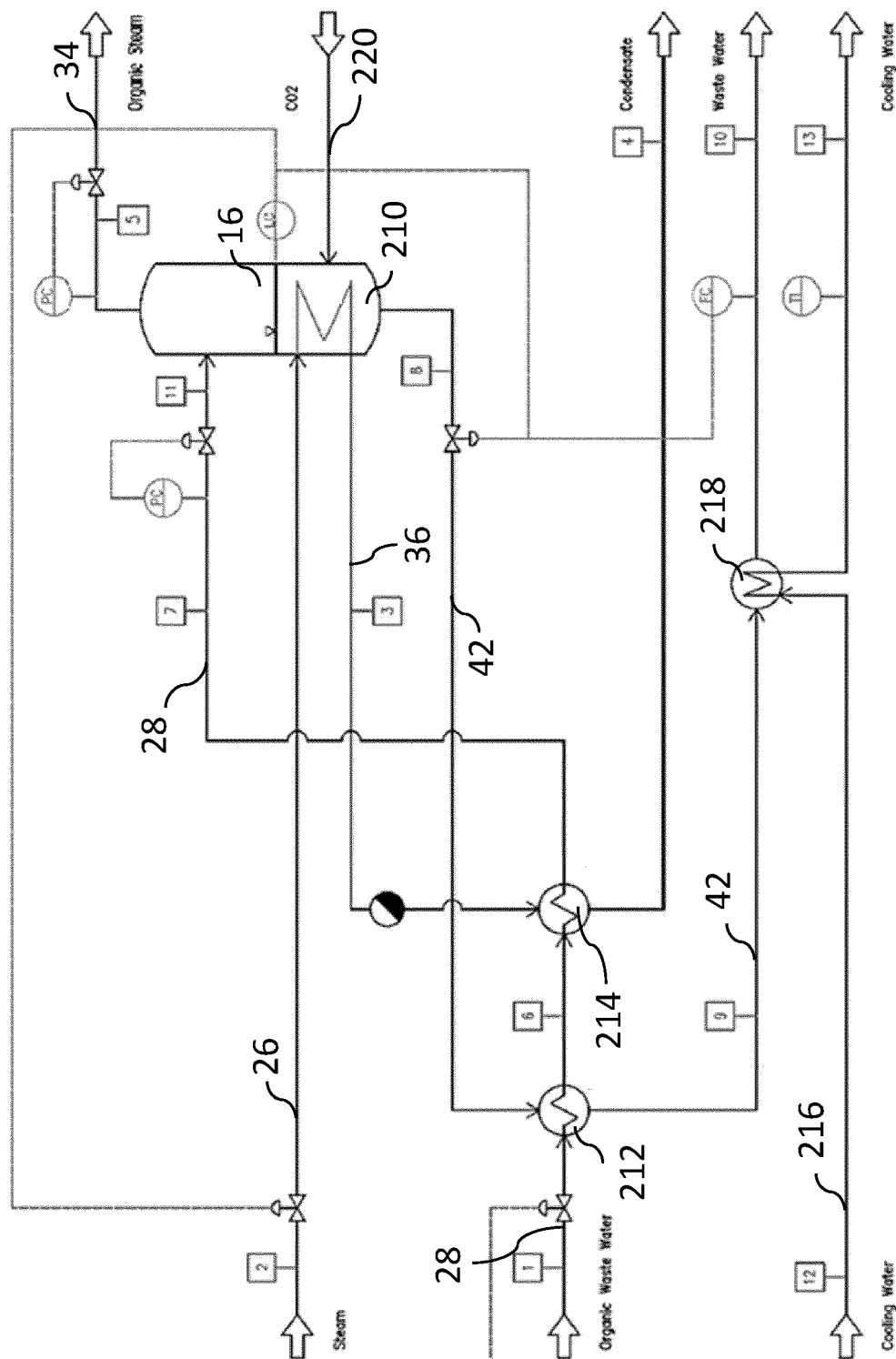


Figure 3



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 23 16 4380

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

1

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	WO 2015/015433 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 5. Februar 2015 (2015-02-05) * Seite 3, Zeile 30 - Seite 4, Zeile 29 * * Seite 7, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 13 * * Ansprüche; Abbildung 1 * -----	1-16	INV. C10G2/00 C25B1/23
A	EP 4 129 960 A1 (OSAKA GAS CO LTD [JP]) 8. Februar 2023 (2023-02-08) * Ansprüche; Abbildungen * -----	1-16	
A	POSDZIECH O ET AL: "ECS Transactions System Development and Demonstration of Large-Scale High- Temperature Electrolysis System Development and Demonstration of Large-Scale High-Temperature Electrolysis", , 10. August 2022 (2022-08-10), Seiten 2537-2546, XP055950727, Gefunden im Internet: URL:https://iopscience.iop.org/article/10.1149/09101.2537ecst/pdf> * das ganze Dokument * -----	1-16	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
			C10G C25B
Recherchenort		Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
Den Haag		15. August 2023	Van der Poel, Wim
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 : nichtschriftliche 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	

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

EP 23 16 4380

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

15-08-2023

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2015015433 A1	05-02-2015	BR 112016002207 A2	01-08-2017
		DK 3027715 T3	04-12-2017
		EP 3027715 A1	08-06-2016
		ES 2648258 T3	29-12-2017
		FR 3009308 A1	06-02-2015
		WO 2015015433 A1	05-02-2015

EP 4129960 A1	08-02-2023	CA 3172456 A1	07-10-2021
		CN 115279718 A	01-11-2022
		EP 4129960 A1	08-02-2023
		JP WO2021201191 A1	07-10-2021
		KR 20220162117 A	07-12-2022
		TW 202200490 A	01-01-2022
		US 2023114967 A1	13-04-2023
		WO 2021201191 A1	07-10-2021

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82