

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. Oktober 2016 (13.10.2016)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2016/161999 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*H01M 8/18* (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE2015/100149
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
8. April 2015 (08.04.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (71) **Anmelder:** SUNFIRE GMBH [DE/DE]; Gasanstaltstraße 2, 01237 Dresden (DE).
- (72) **Erfinder:** RÜGER, Dietmar; Carl-Bantzer-Straße 7, 01728 Bannewitz (DE). BRABANDT, Jörg; Wittenberger Straße 92, 01277 Dresden (DE). POSDZIECH, Oliver; Am Schulfeld 17, 01109 Dresden (DE).
- (74) **Anwalt:** HANSEN UND HEESCHEN; Eisenbahnstraße 5, Patentanwälte, 21680 Stade (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,

DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** HEAT MANAGEMENT METHOD IN A HIGH-TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS [SOEC], SOLID OXIDE FUEL CELL [SOFC] AND/OR REVERSIBLE HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL [RSOC], AND HIGH-TEMPERATURE STEAM ELECTROLYSIS [SOEC], SOLID OXIDE FUEL CELL [SOFC] AND/OR REVERSIBLE HIGH-TEMPERATURE FUEL CELL [RSOC] ARRANGEMENT

(54) **Bezeichnung:** WÄRMEMANAGEMENTVERFAHREN EINER HOCHTEMPERATUR-WASSERDAMPF-ELEKTROLYSE [SOEC], FESTOXIDBRENNSTOFFZELLE [SOFC] UND/ODER REVERSIBLE HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE [rSOC] SOWIE HOCHTEMPERATUR-WASSERDAMPF-ELEKTROLYSE [SOEC]-, FESTOXIDBRENNSTOFFZELLE [SOFC]- UND/ODER REVERSIBLE HOCHTEMPERATUR-BRENNSTOFFZELLE [rSOC]-ANORDNUNG

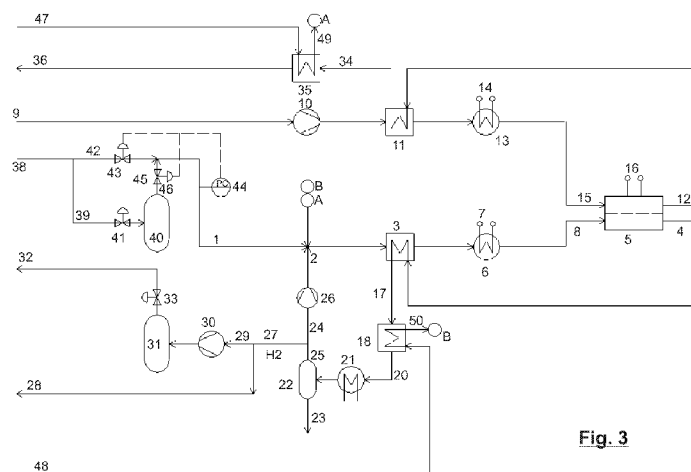


Fig. 3

(57) **Abstract:** The invention relates to a heat management method in a high-temperature steam electrolysis [SOEC] (fig. 1), to solid oxide fuel cells [SOFCs] (fig. 2) and/or to a reversible high-temperature fuel cell having the SOEC and SOFC modes of operation [rSOC] (fig. 1/2), wherein steam required (1) is supplied from at least one external source and at least one offgas stream (4, 12, 12a) is cooled at least once (3, 11, 18, 35)

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2016/161999 A1



---

downstream of the cell [SOEC, SOFC, rSOC] (5, 5a), wherein internal generation of steam required (1, 38) is effected by internal recuperative heating of externally supplied water (47, 48, 51), wherein the energy from the at least one cooling operation (3, 11, 18, 35) of the at least one offgas stream to be cooled (4, 4a, 12, 12a, 17, 20, 34, 36) is used for this purpose, and at the same time the external steam supply (1, 38) is reduced or shut down. The invention further relates to a high-temperature steam electrolysis [SOEC] arrangement, solid oxide fuel cell [SOFC] arrangement and/or reversible high-temperature fuel cell arrangement with the SOEC and SOFC modes of operation [rSOC], each having an electrolysis/fuel cell (5, 5a), two gas supply conduits (8, 15), two gas outlet conduits (4, 12/12a), wherein at least one water evaporation arrangement (18, 35, 53), a steam generator and/or heat exchanger for steam generation is arranged in at least one gas outlet conduit (4, 12, 12a) in order to generate steam (1, 38) from water (47, 48, 51).

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Wärmemanagementverfahren einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC] (Fig. 1), Festoxidbrennstoffzellen [SOFC] (Fig. 2) und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [rSOC] (Fig. 1/2), wobei benötigter Wasserdampf (1) aus wenigstens einer externen Quelle zugeführt wird und wenigstens ein Abgasstrom (4, 12, 12a) nach der Zelle [SOEC, SOFC, rSOC] (5, 5a) wenigstens einmal gekühlt (3, 11, 18, 35) wird, wobei ein internes Erzeugen von benötigtem Wasserdampf (1, 38) durch internes rekuperatives Erwärmen von extern zugeführtem Wasser (47, 48, 51) erfolgt, wobei hierzu die Energie aus der wenigstens einer Kühlung (3, 11, 18, 35) des wenigstens einen zu kühlenden Abgasstromes (4, 4a, 12, 12a, 17, 20, 34, 36) verwendet wird, und dabei die externe Dampfführung (1, 38) reduziert oder abgeschaltet wird. Ferner betrifft die Erfindung eine Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC], Festoxidbrennstoffzelle [SOFC] und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [rSOC]-anordnung, jeweils aufweisend eine Elektrolyse-/Brennstoffzelle (5, 5a), zwei Gaszuführleitungen (8, 15), zwei Gasabführleitungen (4, 12/12a), wobei wenigstens eine Wasserverdampfungsanordnung (18, 35, 53), ein Dampferzeuger und/oder Wärmetauscher zur Wasserdampferzeugung in wenigstens einer Gasabführleitung (4, 12, 12a) angeordnet ist, um Wasserdampf (1, 38) aus Wasser (47, 48, 51) zu erzeugen.

**Wärmemanagementverfahren einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC],  
Festoxidbrennstoffzelle [SOFC] und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle  
[rSOC] sowie Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC]-,  
Festoxidbrennstoffzelle [SOFC]- und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle  
[rSOC]-anordnung**

5

Die Erfindung betrifft ein Wärmemanagementverfahren einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [Solid Oxide Electrolysis Cell, SOEC], Festoxidbrennstoffzellen [Solid Oxide Fuel Cell, SOFC] und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [reversible Oxide Fuel cell, rSOC], wobei benötigter Wasserdampf aus wenigstens  
10 einer externen Quelle zugeführt wird und wenigstens ein Abgasstrom nach der Zelle [SOEC, SOFC, rSOC] wenigstens einmal gekühlt wird.

Ferner betrifft die Erfindung Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC], Festoxidbrennstoffzelle [SOFC] und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle [rSOC]-anordnung.

15 Im **Stand der Technik** wird eine Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse (SOEC) mit Wasserdampf betrieben, der mit Hilfe von externer Elektroenergie in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt wird. Der Vorteil der Wasserdampfelektrolyse ist, dass diese im Vergleich zur konventionellen Wasserelektrolyse mit weniger Elektroenergie auskommt, da im Elektrolyseprozess der Energieaufwand für die Verdampfung des Wassers nicht durch  
20 Elektroenergie aufgebracht werden muss.

Die Versorgung einer SOEC mit Wasserdampf erfolgt in der Regel aus externen Quellen, wie bspw. aus der Siedewasserkühlung von Syntheseprozessen, wie diese in einer Fischer-Tropsch-Synthese, einer Methansynthese oder einer anderen Kohlenwasserstoffsynthese erfolgen, oder anderen exothermen Prozessen.

25 Aufgrund von unterschiedlichen Lastzuständen zwischen Dampferzeugung und Dampfverbrauch in der Elektrolyse kommt es jedoch zu einem Überangebot bzw. Dampfbedarf in der Elektrolyse, die von diskontinuierlich arbeitenden Syntheseprozessen bspw. in Abhängigkeit der Verfügbarkeit von regenerativ erzeugter Elektrizität über Sonnenenergie oder Windenergie herrührt.

30 Um eine SOEC bei atmosphärischen oder erhöhten Drücken zu betreiben, ist ein entsprechender Druck im eingesetzten Wasserdampf erforderlich. Das bedeutet, dass die direkte Nutzung von Wärmequellen zur Erzeugung des eingesetzten Dampfes mit einer Temperatur von <100 °C nicht möglich erscheint.

Eine reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle (rSOC) erzeugt im Brennstoffzellenbetrieb (SOFC-Betrieb - Festoxidbrennstoffzelle) aus Wasserstoff und Luft Elektroenergie. Es wurde diesbezüglich diesseits erkannt, dass nach der Nutzung der Abgaswärme aus der Brennstoffzelle für die Vorheizung des Wasserstoffs und der Luft eine hohe Wärmemenge im Abgasstrom verbleibt, die, wenn keine externe Wärmenutzung vorhanden ist, ungenutzt an die Atmosphäre abgegeben wird. Im Elektrolysebetrieb (SOEC-Betrieb) der rSOC wird aus Wasserdampf und Elektroenergie Wasserstoff und Sauerstoff erzeugt, wobei erkannt wurde, dass auch hier nach interner Wärmenutzung noch eine relativ große Wärmemenge im O<sub>2</sub>-Abgasstrom verbleibt, die ungenutzt an die Umgebung abgegeben wird.

- 5
- 10 Die Wasserdampfversorgung für den Elektrolysebetrieb einer SOEC, insbesondere rSOC erfolgt bisher aus externen Quellen z.B. durch Kopplung der SOEC, insbesondere rSOC mit exothermen Syntheseprozessen. Der Wasserstoff für den Brennstoffzellenbetrieb einer SOFC, insbesondere der rSOC stammt entweder aus externen Quellen, wird im Prozess selbst durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen hergestellt, die wiederum aus externen Quellen
- 15 stammen, oder kann im Elektrolysebetrieb der rSOC bzw. einer SOEC erzeugt und in geeigneten Speichern, wie Druckspeicher oder Erdgasnetz für den nachfolgenden Brennstoffzellenbetrieb zwischengepuffert werden.

Die seitens der Anmelderin erkannten **Probleme im Stand der Technik** sind im Wesentlichen:

Probleme der SOEC:

- 20 Die Wasserdampfversorgung der SOEC, insbesondere auf Grund ihres Lastverhaltens, ist von der Verfügbarkeit von externem Wasserdampf aus einer an der SOEC angeordneten Syntheseeinrichtung abhängig. In Zeiten von hohem Wasserdampfbedarf der SOEC kann es vorkommen, dass durch die mit der SOEC gekoppelten Syntheseanordnung kein oder nur unzureichende Mengen an Wasserdampf geliefert werden.
- 25 Ferner wird im Stand der Technik die nichtgenutzte Restwärme aus dem SOEC-Prozess nicht für die Senkung des externen Wasserdampfbedarfes genutzt, so dass hier ausschließlich extern erzeugter Wasserdampf zur Verfügung steht und die interne SOEC-Restwärmemengen ungenutzt verbleiben. Diesbezüglich wurde ferner festgestellt, dass
- 30 Niedertemperaturwärmemengen (Temperaturen unter 100 °C) für die Dampfversorgung innerhalb einer SOEC nicht nutzbar sind.

Probleme der SOFC:

- Eine Regelung nach der tatsächlich benötigten Temperatur, also die Vorwärmtemperatur, für die zuzuführenden Gase, nämlich Luft und Wasserstoff, kann nicht durchgeführt werden, so dass hier nur eine rudimentäre Regelung mit erheblichen Ungewissheiten im Stand der Technik
- 35 erfolgen kann, was wiederum zu einer möglichen Beschädigung der SOFC Zelle (Stack) führen

kann. Es besteht das Risiko, dass bei schnellen Lastwechseln aufgrund unzulässig hoher Temperaturen Thermospannungen innerhalb der Brennstoffzellen entstehen und so diese zerstört werden können.

Probleme der rSOC:

- 5 Die rSOC ist sowohl in der Verfügbarkeit als auch im Lastverhalten von der externen Dampfversorgung abhängig.

Die Restwärme aus dem SOEC-Modus einer rSOC wird nicht für die Senkung des externen Wasserdampfbedarfes genutzt und wird ungenutzt abgegeben.

- 10 Eine Nutzung der Niedertemperaturwärme erfolgt nicht, insbesondere wird die Niedertemperaturwärme auch nicht für die Dampfversorgung genutzt.

Die Restwärme aus dem SOFC-Modus der rSOC wird nicht zur Dampfversorgung im SOEC-Modus genutzt, so dass hier erhebliche ungenutzte Wärmemengen nicht synergetisch genutzt werden, um von einer externen Wasserdampfversorgung unabhängig, zumindest jedoch unabhängiger zu werden.

- 15 Die Wasserstofferzeugung im SOEC-Modus der rSOC wird nicht für die Wasserstoffversorgung im SOFC-Modus genutzt, sondern es wird lediglich extern zugeführter Wasserstoff im Stand der Technik verbraucht.

- 20 Insgesamt ergibt sich daher die Unmöglichkeit der Unabhängigkeit von einer externen Wasserdampf- und Wasserstoffversorgung für eine rSOC im Stand der Technik. Diese nicht bestehende Unabhängigkeit stellt daher ein großes Problem für die rSOC dar.

- 25 Ferner wurde erkannt, dass die Vorwärmtemperatur für die notwendigen Gase, nämlich Luft und Wasserstoff, im SOFC-Modus der rSOC ebenfalls im Stand der Technik nicht temperaturgenau geregelt werden können, wodurch auch hier bei der rSOC im SOFC-Modus das Risiko besteht, dass bei schnellen Lastwechseln aufgrund unzulässig hoher Thermospannungen Brennstoffzellen zerstört werden.

- 30 Der vorliegenden Erfindung liegt die **Aufgabe** zugrunde, die seitens der Anmelderin erkannten und zuvor aufgeführten Probleme des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere interne nicht genutzte oder nicht nutzbar erscheinende Wärmemengen, die im Stand der Technik an externe Verbraucher und/ oder an die Umwelt ungenutzt abgegeben werden, für die interne Versorgung einer SOEC, SOFC und/oder einer rSOC nutzbar zu machen.

**Gelöst** wird diese Aufgabe mit einem Wärmemanagementverfahren gemäß Hauptanspruch sowie einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC], Festoxidbrennstoffzelle [SOFC]

und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [rSOC]-anordnung gemäß nebengeordnetem Anspruch.

Ein internes Erzeugen von benötigtem Wasserdampf erfolgt durch internes rekuperatives Erwärmen und Verdampfen von extern zugeführtem Wasser, wobei hierzu die Energie aus der wenigstens einen Kühlung des wenigstens einen zu kühlenden Abgasstromes verwendet wird, und dabei die externe Dampfzuführung reduziert oder abgeschaltet wird.

Der intern im Betriebsmodus SOFC einer rSOC rekuperativ erzeugte Wasserdampf kann, bevorzugt in einem Ruthsspeicher, gespeichert und zeitversetzt im Prozessmodus SOEC wieder genutzt werden. Gleiches gilt für eine entsprechende Kombinationsanlage aus einem SOFC-Anlagenteil und einem SOEC-Anlagenteil, die miteinander kombiniert werden.

Durch den Einsatz eines Ruthsspeichers bei der Versorgung einer SOEC mit Dampf aus externen Quellen können zeitliche Differenzen zwischen Dampfbereitstellung und Dampfnutzung ausgeglichen werden, die auf unterschiedliches Lastverhalten der Dampferzeugung und der Dampfnutzung zurückzuführen sind. Bisher führten solche Abweichungen dazu, dass überschüssiger Dampf nicht genutzt bzw. bei Dampfmenge die Elektrolyse die notwendige Wasserstoffleistung nicht liefern konnte.

Durch die Nutzung der Abwärme aus einer SOEC oder aus dem Betriebsmodus SOEC einer rSOC zur Dampferzeugung und Nutzung dieses Dampfes in der Elektrolyse sinkt der Dampfbedarf der Elektrolyse. Bisher wurde die nicht genutzte Abgaswärme an die Umgebung abgegeben. Der beim SOEC-Prozess intern rekuperativ erzeugte Wasserdampf kann unmittelbar im Prozessmodi SOEC genutzt werden.

Wärme wird aus einem Luft-Sauerstoff-Abgasstrom und/oder aus einem Wasserstoff-Wasserdampf- Abgasstrom und/oder Luft-Stickstoff-Abgasstrom, bevorzugt aus allen Abgasströmen, rekuperativ zur Wasserdampferzeugung genutzt.

Durch die Nutzung der verfügbaren Abwärmeströme einer rSOC im Brennstoffzellen- und Elektrolysemodus bzw. einer SOEC und/oder SOFC zur Erzeugung von Dampf und Speicherung des Dampfes aus dem Brennstoffzellenmodus in einem Ruthsspeicher oder Speicherung des Abdampfes aus der Reaktion des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff aus dem Brennstoffzellenmodus in einem Dampf-Druckspeicher für den späteren Einsatz im Elektrolysemodus soll der Dampfbedarf im Elektrolysemodus sinken und eine rSOC und/oder eine SOEC unabhängiger von einer externen Dampfversorgung werden.

Die Nutzung der Abwärme einer SOFC zur Dampferzeugung oder die Nutzung des Abdampfes aus der Reaktion des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff kann der Versorgung einer externen SOEC und/oder eines externen Verbrauchers mit Dampf dienen. Eine Speicherung ist dann ebenfalls sinnvoll, wenn die Dampfabnahme durch den externen Verbraucher zeitlich schwankt.

Weiterhin werden durch diese Maßnahmen bei einer externen Dampfversorgung einer rSOC (bzw. einer SOEC, insbesondere kombiniert mit einer SOFC) zeitliche Differenzen zwischen Dampfbereitstellung und Dampfnutzung ausgeglichen, die auf unterschiedliches Lastverhalten der Dampferzeugung und der Dampfnutzung zurückzuführen sind. Bisher führten solche  
5 Abweichungen dazu, dass überschüssiger Dampf nicht genutzt bzw. bei Dampfangel die Elektrolyse die notwendige Wasserstoffleistung nicht liefern konnte.

Bei gleichzeitiger Speicherung des im SOEC-Modus einer rSOC erzeugten Wasserstoffs in einem Druckspeicher, kann die rSOC (bzw. einer SOEC, insbesondere kombiniert mit einer SOFC) weitestgehend unabhängig von einer externen Wasserdampf- und  
10 Wasserstoffversorgung zum Ausgleich von Lastschwankungen im Stromverteilernetz betrieben werden.

Wärmequellen (wobei hier überwiegend externe noch nicht genutzte als auch noch nicht genutzte interne gemeint sind) mit Temperaturen unterhalb von 100°C können für die interne Wasserdampf-Produktion verwendet werden, wobei eine Wasserverdampfung bei niedrigen  
15 Drücken, insbesondere unterhalb von 1 bar, durchgeführt wird, wobei eine anschließende Druckerhöhung des hergestellten Wasserdampfes auf den Betriebsdruck der Elektrolyse erfolgt oder eine Elektrolyse bei niedrigen Drücken, insbesondere unterhalb von 1 bar, erfolgt, wobei die gebildeten Elektrolyseprodukte, wenigstens Wasserstoff, insbesondere getrennt auf den Abgabedruck verdichtet werden, insbesondere einer Druckerhöhung vor der weiteren  
20 Verarbeitung zugeführt werden können.

Weiter können Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100°C für die Wasserdampf-Produktion intern verwendet werden, wobei das Temperaturniveau der Wärmequelle mittels eines Wärmepumpenprozesses auf ein für die Dampferzeugung für die Elektrolyse nutzbares Niveau angehoben wird. Zur Wasserdampf-Produktion wird hierzu die Energie der  
25 Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100 °C erst mithilfe des Wärmepumpenprozesses nutzbar gemacht.

Ferner können Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100°C für die Wasserdampf-Produktion intern verwendet werden, wobei eine interne Kreislaufführung der Produkte nach der Zelle, insbesondere des Wasserstoffes, als Schleppegas zur Wasserdampf-Produktion durch  
30 Verdunstung beim Temperaturniveau der Wärmequelle verwendet werden und so auch geringe Temperaturen ausreichen, um Wasserdampf intern herzustellen.

Eine geregelte rekuperative Erwärmung von Luft und/oder Wasserstoff kann, insbesondere in einer SOFC und im SOFC-Betrieb einer rSOC mit größer dimensionierten Rekuperatoren erfolgen, wobei ein Bypassstrom der Luft und/oder des Wasserstoffes Temperatur-geregelt um  
35 den/die größer dimensionierten Rekuperatoren geführt ist. Durch die Regelung der

Vorwärmtemperatur für die Luft und den Wasserstoff werden Thermospannungen im Stack (dem Brennstoffzellenstapel) einer SOFC bzw. einer rSOC im SOFC-Modus vermieden. Daher können schneller größere Lastbereiche durchfahren werden, ohne dass dabei Schäden am Stack erwartet oder Leistungsverluste befürchtet werden müssen.

- 5 Erfindungsgemäß ist wenigstens eine Wasserverdampfungsanordnung, ein Dampferzeuger und/oder Wärmetauscher zur Wasserdampferzeugung in wenigstens einer Gasabfuhrleitung angeordnet, um Wasserdampf zu erzeugen.

In einer bevorzugten Ausführungsform sind in beiden Abgasleitungen Wasserverdampfungsanordnungen vorgesehen.

- 10 Besonders vorteilhaft ist die Anordnung bzw. das Verfahren zur Verwendung in einer reversiblen solid Oxide Cell [rSOC] oder einer kombinierten SOFC/SOEC-Anordnung anwendbar. Erfindungsgemäß wird die Abgaswärme aus dem SOFC-Betrieb zur Erzeugung von Druckdampf genutzt, der bevorzugt in einem Ruthsspeicher gepuffert werden kann, um den Dampf im anschließenden SOEC-Betrieb als Prozessdampf wieder einzusetzen.

- 15 Gleichzeitig wird der für die Dampferzeugung im SOFC-Betrieb installierte Abgaswärmeübertrager auch zur Dampferzeugung im SOEC-Betrieb genutzt, so dass der Dampfbedarf der Elektrolyse insgesamt sinkt.

- Die Wasserverdampfungsanordnung, der Dampferzeuger und/oder der Wärmetauscher zur Wasserdampferzeugung ist in wenigstens einer, bevorzugt in beiden Gasabfuhrleitung  
20 stromabwärts nach einem rekuperativen Vorwärmer zur Vorwärmung von an die Elektrolyse-/Brennstoffzelle zuzuführendem Gas angeordnet. Insbesondere für eine SOEC bzw. rSOC im SOEC Modus wird so die Restwärme aus dem Luft-O<sub>2</sub>-Abgasstrom und Wasserstoff-Wasserdampf-Gasstrom zur Erzeugung von Wasserdampf genutzt, der sofort wieder in der SOEC zur Herstellung von Wasserstoff eingesetzt wird oder auch bei entsprechender  
25 Dimensionierung der Wasserverdampfungsanordnung zwischengespeichert werden kann, wodurch insgesamt der externe Dampfbedarf der SOEC sinkt.

- Es kann ein Wärmespeicher, ein Ruthsspeicher, ein Gasdruckspeicher mit vorgeschaltetem Verdichter, ein Hochtemperaturspeicher, ein Latentwärmespeicher und/oder ein thermochemischer Wärmespeicher zur Speicherung von erzeugtem Wasserdampf vorgesehen  
30 werden, wobei der Speicher insbesondere zum Ausgleich der unterschiedlichen Lastzustände und für die Überbrückung der Zeit zwischen Erzeugung und Nutzung benötigt wird. Auf diese Art ist es möglich, einen von externer Dampfversorgung unabhängigen Betrieb einer SOEC in Kombination mit einer SOFC und/oder rSOC zu betreiben. Ferner ist durch einen Gasdruckspeicher zur Speicherung des Abdampfes aus der Brennstoffzellenreaktion die  
35 zeitversetzte Nutzung von Wasserdampf aus dem SOFC-Modus einer rSOC in dem SOEC-

Modus möglich. Dabei wird besonders vorteilhaft der Dampf vor der Speicherung verdichtet und/oder die beiden Betriebsmodi werden bei unterschiedlichem Druck betrieben.

Weiter kann hierzu eine Wasserverdampfungsanordnung mit einer Wärmezufuhr mit Niedertemperatur aus der SOEC, SOFC und/oder rSOC oder aus einer externen, bisher für die  
5 Wasserdampferzeugung nicht nutzbaren Wärmequelle vorgesehen sein, wobei der Druck bei einer darin stattfindenden Wasserdampferzeugung entsprechend dem Temperaturniveau der Wärmequelle unter 1 bar beträgt, wobei nach der Wasserverdampfungsanordnung ein Verdichter vorgesehen ist, der den Druck des erzeugten Wasserdampfes auf Prozessdruck erhöht oder der Druck in der nachfolgenden Elektrolysezelle [SOEC], in der der hergestellte  
10 Wasserdampf verwendet werden soll, unter 1 bar beträgt und das nach der Elektrolysezelle [SOEC] je ein Verdichter vorgesehen ist, der den Druck des und/oder der erhaltenen Elektrolysegase auf Umgebungsdruck erhöht.

Zur Nutzung von Wärmequellen mit einer Temperatur von  $<100\text{ °C}$  für die Dampfversorgung einer SOEC kann entweder

- 15 - die Wasserverdampfung bei niedrigerem Druck ( $< 1\text{bar}$ ) durchgeführt werden, wobei der Dampf anschließend auf den für die SOEC erforderlichen Druck verdichtet wird,
  - die Wasserverdampfung und die Elektrolyse bei niedrigerem Druck ( $< 1\text{ bar}$ ) durchgeführt und die Produkte (Sauerstoff, Wasserstoff) nach der Elektrolyse auf Umgebungsdruck verdichtet werden,
  - 20 - ein Wärmepumpenprozess genutzt werden, um die Niedertemperaturwärme im Temperaturniveau aufzuwerten, so dass eine Dampferzeugung bei Temperaturen  $>100\text{ °C}$  und damit bei Prozessdruck der SOEC möglich ist,
- oder
- 25 - es kann durch eine interne Kreislaufführung von Wasserstoff eine Verdunstung des Wassers beim Temperaturniveau der Wärmequelle durchgeführt werden, um so den Kreislauf-Wasserstoff als Schleppegas für die Wasserdampfproduktion, den Wasserdampf zu nutzen. Der Partialdruck des Wasserdampfes im Schleppegas wird durch das Temperaturniveau der Wärmequelle bestimmt.

Weiter kann auch zusätzlich eine Wärmepumpenanordnung vorgesehen werden, wobei diese  
30 die Niedertemperaturwärme mit  $T<100\text{°C}$  unter Energieeinsatz auf ein höheres Temperaturniveau zur Verwendung als Wärme für eine Wasserverdampfung bei Prozessdruck der SOEC bringt.

Durch die oben beschriebenen technischen Maßnahmen zur Nutzung von Niedertemperaturwärme wird diese für die Dampfversorgung der SOEC bzw. rSOC nutzbar  
35 gemacht. Bisher war Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC oder rSOC nicht nutzbar.

Es ist in einer Ausführungsform ein Wasserstoffspeicher in bevorzugter Form als Gasdruckspeicher zur internen Speicherung von Wasserstoff vorgesehen. Durch die Integration des erfindungsgemäßen Dampfspeichers und die Nutzung des Wasserstoffspeichers (z.B. Gasdruckspeicher) kann die reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle [rSOC] bzw.

- 5 SOEC/SOFC-Kombination in Abhängigkeit der gewählten Speichergrößen wasserdampf- und wasserstoffautark betrieben werden.

Der eventuell aufgrund eines nicht vollständigen Brennstoffumsatz im Abdampf enthaltene Restwasserstoff aus dem Brennstoffzellenbetrieb kann entweder zusammen mit dem Wasserdampf im Druckspeicher gepuffert oder durch ein geeignetes Gastrennverfahren vor der Pufferung des Dampfes aus dem Dampf-H<sub>2</sub>-Gemisch abgetrennt werden.

Für den Betrieb einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle [SOFC] bzw. einer rSOC im SOFC-Modus können die benötigte Luft und der benötigte Wasserstoff zur Sicherung der Mindesttemperatur und zur Vermeidung von unzulässigen Thermospannungen im Stack (Brennstoffzellenstapel) mit heißem Abgas rekuperativ vorgewärmt werden. Um Abweichungen von der optimalen Vorwärmtemperatur bei Laständerungen zu vermeiden, können die Rekuperatoren größer dimensioniert werden, um die Regelung der Vorwärmtemperatur für die Luft und den Wasserstoff durch einen Bypassstrom um die jeweiligen Rekuperatoren durchzuführen.

Selbst wenn eine externe Dampf- und/oder Wasserstoffversorgung vorhanden ist, können mit diesen Speichertechnologien Schwankungen in der Wasserdampf- und Wasserstoffversorgung ausgeglichen werden.

Die wesentlichen Vorteile der Erfindung und aufgeführten besonderen Ausgestaltungen lassen sich auch noch weiter ergänzend, wie nachfolgend ausgeführt, darstellen, wobei diese Aufzählung nicht abschließend sein soll:

25 Besondere Vorteile für die SOEC und rSOC im SOEC-Modus:

- durch Dampfspeicher, insbesondere einen Ruthsspeicher wird eine SOEC unabhängiger von der Verfügbarkeit und vom Lastverhalten der externen Dampfversorgung,
- durch die Nutzung der Restwärme aus dem SOEC-Prozess zur Dampferzeugung und Nutzung des erzeugten Dampfes im SOEC-Prozess sinkt der externe Dampfbedarf,
- 30 - durch die vorgeschlagenen technischen Lösungen kann kostengünstigere und mehr verfügbare Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC eingesetzt werden

Besondere Vorteile für die SOFC und rSOC im SOFC-Modus:

- durch die Regelung der Luft- und Wasserstoff-Vorwärmtemperaturen für die SOFC können größere Lastwechsel ohne die Gefahr der Zerstörung von Zellen des Brennstoffzellen-Stacks durchgeführt werden

Besondere Vorteile für die rSOC:

- durch Ruthsspeicher wird eine rSOC unabhängiger von der Verfügbarkeit und vom Lastverhalten der externen Dampfversorgung,
  - bisher nicht genutzte Restwärme aus dem SOFC-Modus wird zur Dampfversorgung im SOEC-Modus genutzt,
  - Wasserstofferzeugung im SOEC-Modus wird für die Wasserstoffversorgung im SOFC-Modus genutzt,
  - eine Unabhängigkeit von einer externen Wasserdampf- und Wasserstoffversorgung ist möglich
- 10 Insbesondere sei noch darauf hingewiesen, dass ein derartiges Verfahren bzw. eine derartig ausgebildete SOFC, SOEC und/oder rSOC besonders für die Verbindung mit einer Anlage zur Herstellung von synthetischen Kohlenwasserstoffen geeignet ist, wobei hierzu insbesondere eine Fischer-Tropsch- oder Methan-Syntheseanlage, insbesondere betrieben mit elektrischer Energie aus regenerativen Energiequellen, die entsprechend bedingt Schwankungen
- 15 unterliegen (Solar-, Windenergie) zu nennen sind. Also die Anlage kann Bestandteil einer Kohlenwasserstoffsynthetisierungsanlage, insbesondere im Synthetisierungsvorgang mit regenerativ hergestellter Elektroenergie arbeitend, sein, wobei der externe Wasserdampf überwiegend von der Kohlenwasserstoffsynthetisierungsanlage stammt.

Nachfolgend werden Ausführungsbeispiele der Erfindung anhand der beiliegenden

20 Zeichnungen in der **Figurenbeschreibung** detailliert beschrieben, wobei diese die Erfindung erläutern sollen und nicht beschränkend zu werten sind:

Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer SOEC (Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse);
- 25 Fig. 2 eine schematische Darstellung Ausführungsbeispiels einer SOFC (Brennstoffzelle);
- Fig. 3 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels der SOEC mit einem Ruthsspeicher zur Speicherung von externem Dampf und interner Dampferzeugung zur Senkung des externen Dampfbedarfs;
- Fig. 4 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von
- 30 Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC;
- Fig. 5 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC;
- Fig. 6 eine schematische Darstellung eines dritten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC;

- Fig. 7 eine schematische Darstellung eines vierten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC;
- Fig. 8 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels zur Regelung der Vorwärmtemperatur für die Luft und den Wasserstoff bei einer SOFC;
- 5 Fig. 9 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer rSOC (reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle) mit Eigendampfversorgung und Ruthsspeicher sowie geregelter Luft- und Wasserstoffvorwärmung im SOFC-Modus und
- Fig. 10 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer Speicherung des Wasserdampfes bzw. des Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisches aus den
- 10 Brennstoffzellen im SOFC-Modus einer rSOC für den späteren Einsatz im SOEC-Modus.

In **Fig. 1** ist eine schematische Darstellung eines im Stand der Technik bekannten Ausführungsbeispiels einer SOEC (Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse) gezeigt.

Wasserdampf 1 wird mit einer geringen Menge rezirkuliertem Wasserstoff 2 vermischt und im

15 rekuperativen Vorwärmer 3 gegen heißes Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 4 aus den Elektrolysezellen 5 so hoch wie möglich vorgewärmt und anschließend im Heizer 6 mit Elektroenergie 7 auf Elektrolysezellen-Eintrittstemperatur 8 erhitzt.

Spülluft 9 wird mit einem Gebläse 10 im Druck erhöht und im Luftvorwärmer 11 rekuperativ

20 vorgewärmt. Im Heizer 13 erfolgt die weitere Aufheizung der Spülluft mit Elektroenergie 14 auf Elektrolysezellen-Eintrittstemperatur 15.

In den Elektrolysezellen 5 wird der heiße Wasserdampf 8 unter Verbrauch von Elektroenergie

16 in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff verlässt mit der Spülluft als Luft-O<sub>2</sub>-

25 Gemisch 12 und der Wasserstoff mit dem nicht umgesetzten Restwasserdampf als Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 4 die Elektrolysezellen 5.

Das im Wärmeüberträger 3 abgekühlte Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 17 wird optional in einem Wärmeüberträger 18 weiter gekühlt. Die abgeführte Wärme kann einer externen Wärmenutzung 19 zugeführt werden.

Im Kühler 21 wird das Gasgemisch 20 aus dem Wärmeüberträger 18 soweit abgekühlt, dass ein

30 Großteil des im Gasgemisch 20 enthaltenen Wasserdampfes kondensiert und im anschließenden Phasentrenner 22 als Kondensat 23 abgeschieden wird.

Ein Teilstrom 24 des den Phasentrenner 22 verlassenden Wasserstoffes 25 wird mit dem Gebläse 26 im Druck erhöht und als Strom 2 dem Wasserdampf 1 zugemischt.

Alternativ kann das Gebläse 26, wenn es für höhere Temperaturen geeignet ist, anstatt den Strom 24 ein Teilstrom Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch nach dem Wärmeüberträger 3 oder 18 rezirkulieren. Damit wird auch ein erhöhter Anteil nicht umgesetzter Wasserdampf rezirkuliert, was den externen Wasserdampfbedarf 1 reduziert.

- 5 Die Hauptmenge Wasserstoff 27 wird entweder direkt als Wasserstoffstrom 28 an einen Verbraucher abgegeben oder die gesamte Menge oder Teilmenge 29 wird in einem Verdichter 30 komprimiert und im Druckspeicher 31 gepuffert, aus dem der Wasserstoff zeitverschoben als Strom 32 über das Druckregelventil 33 entnommen und an einen Verbraucher abgegeben werden kann.
- 10 Das im Wärmeüberträger 11 abgekühlte Luft-O<sub>2</sub>-Gemisch 34 wird im optionalen Wärmeüberträger 35 weiter abgekühlt und als Abgas 36 an die Umgebung abgegeben. Die Wärme aus dem Wärmeüberträger 35 kann einer externen Wärmenutzung 37 zugeführt werden.

In **Fig. 2** ist eine schematische Darstellung eines im Stand der Technik bekannten Ausführungsbeispiels einer SOFC (Brennstoffzelle) dargestellt.

15 Wasserstoff 1a wird mit nicht umgesetztem und rezirkuliertem Wasserstoff 2 vermischt und im rekuperativen Vorwärmer 3 gegen heißes Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 4 aus den Brennstoffzellen 5a auf Brennstoffzellen-Eintrittstemperatur 8 vorgewärmt.

20 Luft 9 wird mit einem Gebläse 10 im Druck erhöht und im Luftvorwärmer 11 rekuperativ gegen das heiße Luft-Stickstoff-Gemisch 12a aus den Brennstoffzellen 5a auf Brennstoffzellen-Eintrittstemperatur 15 vorgewärmt.

In den Brennstoffzellen 5a reagiert der heiße Wasserstoff 8 mit einem Teil des Luftsauerstoffs 15 zu Wasserdampf. Dabei entsteht Elektroenergie 16, die an das Stromnetz oder an Verbraucher abgegeben wird.

25 Im die Brennstoffzellen 5a verlassenden heißen Strom 4 sind der gebildete Wasserdampf und der nicht umgesetzte Wasserstoff enthalten.

Das im Wärmeüberträger 3 abgekühlte Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 17 wird optional in einem Wärmeüberträger 18 weiter gekühlt. Die abgeführte Wärme kann einer externen Wärmenutzung 19 zugeführt werden.

30 Im Kühler 21 wird das Gasgemisch 20 aus dem Wärmeüberträger 18 soweit abgekühlt, dass ein Großteil des im Gasgemisch 20 enthaltenen Wasserdampfes kondensiert und im anschließenden Phasentrenner 22 als Kondensat 23 abgeschieden wird.

Der verbleibende Wasserstoff 24 aus dem Phasentrenner 22 wird mit dem Gebläse 26 im Druck erhöht und als Strom 2 zur Erhöhung der Brennstoffausnutzung dem Wasserstoff 1a zugemischt.

5 Der die Brennstoffzellen 5a verlassende heiße Gasstrom 12a enthält die restliche Luft mit einem höheren Stickstoffgehalt, da ein Teil des Luftsauerstoffes sich mit dem Wasserstoff verbunden hat.

Nach Abkühlung dieses Gasstromes 12a im Wärmeüberträger 11 wird er als Strom 34a zur weiteren Abkühlung dem optionalen Wärmeüberträger 35 zugeführt und verlässt anschließend als Abgasstrom 36 den Prozess.

10 Die Wärme aus dem Wärmeüberträger 35 kann einer externen Wärmenutzung 37 zugeführt werden.

Stand der Technik zur reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle (rSOC) entsprechend den Figuren 1 und 2:

15 Die reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle (rSOC) entspricht der Schaltung in Fig. 1, wobei der SOEC-Modus der Beschreibung zu Fig. 1 entspricht. Die Beschreibung zum SOFC-Modus entspricht im Wesentlichen der Beschreibung zu Fig. 2, wobei die elektrischen Heizer 6 und 13 nicht in Betrieb sind und im SOFC-Modus nur durchströmt werden.

Die Wasserstoffabgabe 27 und 28 sowie die Wasserstoffverdichtung 30 sind im SOFC-Modus ebenfalls nicht in Betrieb.

20 Als Grundlage für die nachfolgenden Figuren wird auf die Figurenbeschreibungen 1 (SOEC) und 2 (SOFC) verwiesen, aus denen die grundlegenden Funktionen und Begrifflichkeiten ersichtlich sind.

25 **Fig. 3** zeigt eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer SOEC gemäß Fig. 1 mit einem Ruthsspeicher zur Speicherung von externem Dampf und interner Dampferzeugung zur Senkung des externen Dampfbedarfs.

Der aus einer externen Dampferzeugung bereitgestellte Druckdampf 38 soll als Dampf 1 für eine SOEC eingesetzt werden. Das Lastverhalten der externen Dampferzeugung weicht vom Lastverhalten der SOEC ab, so dass in Bezug auf den Dampfbedarf der SOEC einmal mehr und ein anderes Mal weniger Dampf aus der externen Dampferzeugung zur Verfügung steht.

30 Zur Angleichung an den Dampfbedarf für die SOEC soll deshalb der aus der externen Dampferzeugung gelieferte Überschuss-Druckdampf 39 in einem Wärmespeicher 40 zwischengepuffert werden.

Der Wärmespeicher 40 ist z.B. ein mit Siedewasser und Sattedampf gefüllter Gleitdruckspeicher (Ruthsspeicher). Andere geeignete Wärmespeicher sind z.B. Schichtenspeicher, Flüssigsalzspeicher und thermochemische Speicher.

5 Beim Ladevorgang wird der Überschussdruckdampf 39 über die Armatur 41 in den Speicher 40 gegeben. Der restliche Dampf 42 wird über das Drosselventil 43 auf den Druck 44 reduziert und als Dampf 1 für die SOEC eingesetzt.

10 Zu Beginn des Ladevorganges befinden sich im Speicher 40 Siedewasser und Sattedampf bei Dampfabgabedruck 44. Durch die Zuführung von Druckdampf 39 wird das Siedewasser im Behälter 40 aufgeheizt und der Druck im Behälter steigt an. Der maximal mögliche Druck entspricht dem Druck des zugeführten Druckdampfes 39. Durch den Druckanstieg vermindert sich der Dampfanteil und erhöht sich der Wasseranteil im Behälter. Die zugeführte Wärme ist in Form von Siedewasser gespeichert (Prinzip eines Ruthsspeichers).

15 Besteht in der SOEC Dampfbedarf, weil die externe Dampferzeugung direkt zu wenig Dampf liefert, wird das Drosselventil 45 am Speicher 40 geöffnet und die gewünschte Differenzdampfmenge 46 aus dem Wärmespeicher 40 entnommen.

Durch die Dampfentnahme reduziert sich der Druck im Behälter 40, und es wird Siedewasser im Behälter verdampft. Eine Dampfentnahme ist bis auf den Druck 44 möglich.

Nach der Dampfentnahme kann der Wärmespeicher 40 wieder aufgeladen werden.

20 Zur Senkung des externen Dampfbedarfs 1 können die Wärmeüberträger 18 und 35 anstatt Wärme für externe Verbraucher zur Verfügung zu stellen, zur Erzeugung von Dampf genutzt werden. Dazu wird Speisewasser 47 und 48 zu den jeweiligen Wärmeüberträgern 35 und 18 gegeben. Der erzeugte Dampf 49 und 50 wird in den Dampfstrom 1 über A bzw. B zum Wärmeüberträger 3 eingemischt und führt zu einer Reduzierung der notwendigen Dampfmenge 1.

25 Um Niedertemperaturwärme zur Verdampfung von Wasser und Versorgung der SOEC mit Dampf einzusetzen, wird in den nachfolgenden 4 Ausführungsbeispielen gemäß Fig. 4 bis Fig. 7 ausgeführt, wobei es sich bei den aufgeführten Verdampfern um eine mögliche Ausführungsform handelt und andere geeignete Verdampfer auch eingesetzt werden können.

30 **Fig. 4** zeigt eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC gemäß Fig. 1.

Speisewasser 51 wird über ein Drosselventil 52 Füllstand geregelt in einen Verdampfer 53 gegeben, der mit Niedertemperatur-Wärme 54 beheizt wird. Mit einem Sauggebläse 55 wird im Verdampfer 53 ein Unterdruck 56 eingestellt, der so hoch ist, dass das mit der Niedertemperatur-Wärme 54 aufgeheizte Speisewasser 51 verdampft. Der entstandene

Niederdruckdampf 57 wird mit dem Gebläse 55 abgesaugt, verdichtet und als Prozessdampf 1 mit dem erforderlichen Überdruck der SOEC 58 zugeführt, wo er mit Elektroenergie 7, 14 und 16 in Wasserstoff 28 und Sauerstoff zerlegt wird, der über Spülluft 9 als Luft-Sauerstoff-Gemisch 34 aus der SOEC ausgebracht wird.

5 In **Fig. 5** ist eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC gemäß Fig. 1 dargestellt.

Speisewasser 51 wird über ein Drosselventil 52 Füllstand geregelt in einen Verdampfer 53 gegeben, der mit Niedertemperatur-Wärme 54 beheizt wird. Mit den beiden Sauggebläsen 59 und 60 wird im Verdampfer 53 ein Unterdruck 56 eingestellt, der so hoch ist, dass das mit der  
10 Niedertemperatur-Wärme 54 aufgeheizte Speisewasser 51 verdampft. Der entstandene Niederdruckdampf 57 wird mit den Gebläsen 59 und 60 abgesaugt und mit dem niedrigen Druck der SOEC 58 zugeführt, die bei Unterdruck betrieben wird.

In der SOEC 58 wird der Wasserdampf 57 mit Elektroenergie 7, 14 und 16 in Wasserstoff 61 und Sauerstoff 62 zerlegt. Zur Spülung der SOEC wird Spülluft 9 eingesetzt, die über das  
15 Drosselventil 63 auf den Betriebsdruck der SOEC 58 entspannt wird. Das Gebläse 59 verdichtet den Wasserstoff 61 auf den Abgabezustand 28 und das Gebläse 60 den Sauerstoff 62 und die Spülluft auf den Abgabezustand 34.

In **Fig. 6** ist eine schematische Darstellung eines dritten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC gemäß Fig. 1 gezeigt.

20 Um die Niedertemperatur-Wärme 54 im Temperaturniveau so aufzuwerten, dass eine Verdampfung des Speisewassers 51 bei Temperaturen  $>100$  °C möglich ist, kann auch eine Wärmepumpe 64 eingesetzt werden. Wärmepumpen sind als kompakte Einheiten bestehend aus Verdampfer 65, Kondensator 66, Verdichter 67 und Drosselventil 68 verfügbar und lassen sich den jeweiligen Erfordernissen anpassen.

25 Der im Verdampfer 53 erzeugte Dampf 1 wird mit den für die SOEC 58 erforderlichen Parametern erzeugt und kann in dieser direkt eingesetzt werden.

**Fig. 7** zeigt eine schematische Darstellung eines vierten Ausführungsbeispiels zur Nutzung von Niedertemperaturwärme zur Dampferzeugung für eine SOEC gemäß Fig. 1.

Speisewasser 51 wird über das Regelventil 52 Füllstand-geregelt dem Dampferzeuger 53  
30 zugeführt, der mit Niedertemperatur-Wärme 54 beheizt wird.

Die rezirkulierte Wasserstoffmenge 2 wird über Verteilerelemente 69, die im Wasserbad 70 des Dampferzeugers 53 untergebracht sind, im mit Niedertemperatur-Wärme 54 aufgeheizten Wasserbad 70 fein verteilt. Der Wasserstoff 2 durchströmt das Wasserbad 70 und nimmt dabei Wasserdampf 1 bis zum Sättigungsdruck der jeweiligen Wasserbadtemperatur auf. Das

Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 1+2 wird den folgenden Prozessstufen der SOEC zugeführt.

Um die erforderliche Wasserdampfmenge dem Prozess zuzuführen, muss die rezirkulierte Wasserstoffmenge 2 in Abhängigkeit des Temperaturniveaus der Niedertemperatur-Wärme 54 erhöht und angepasst werden.

Alternativ kann das Gebläse 26, wenn es für höhere Temperaturen geeignet ist, anstatt den Strom 24 ein Teilstrom Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch nach dem Wärmeüberträger 3 oder 18 rezirkulieren. Damit wird auch ein erhöhter Anteil nicht umgesetzter Wasserdampf wieder genutzt, was den Wärmebedarf 54 für die Wasserverdampfung reduziert.

10 **Fig. 8** zeigt eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels zur Regelung der Vorwärmtemperatur für die Luft und den Wasserstoff bei einer SOFC gemäß Fig. 2.

Damit im SOFC-Betrieb bei Abweichungen vom Auslegungspunkt der Wärmeüberträger 3 und 11 die Luft 15 und der Wasserstoff 8 nicht zu heiß oder zu kalt in die Brennstoffzellen 5a gelangen und dort aufgrund von Thermospannungen zu Zerstörung der Zellen führen, sind die 15 Wärmeüberträger 3 und 11 derart dimensioniert, dass sie bei maximaler Last (Gasmenge 8 bzw. 15) mindestens die gewünschte Vorwärmtemperatur für die Ströme 8 und 15 bringen. Bei der Auslegung für Teillast muss beachtet werden, dass der Wärmedurchgang nicht schneller abnimmt als die notwendige Wärmeüberträgerfläche, so dass die gewünschte Vorwärmtemperatur der Ströme 8 und 15 mindestens erbracht, möglichst aber überschritten 20 wird.

Um in allen Lastzuständen die gewünschte Vorwärmtemperatur einzustellen, werden vor den Wärmeüberträgern 3 bzw. 11 die Regelarmaturen 71 und 72 in die den jeweiligen Wärmeüberträgern zugeführten Gasströme installiert, die in Abhängigkeit der gewünschten Solltemperaturen 73 bzw. 74 einen kalten Teilstrom Wasserstoff 75 bzw. Luft 76 um den 25 jeweiligen Wärmeüberträger herumführen und nach diesem in das heiße Gas einmischen, so dass die sich jeweils ergebende Mischtemperatur der vorgegebenen Solltemperatur entspricht.

In **Fig. 9** ist eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer rSOC (reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle) mit Eigendampfversorgung und Ruthsspeicher sowie geregelter Luft- und Wasserstoffvorwärmung im SOFC-Modus dargestellt.

30 **Elektrolyse-Modus (SOEC-Modus):**

Wasserdampf 1 wird mit einer geringen Menge rezirkuliertem Wasserstoff 2 vermischt und im rekuperativen Vorwärmer 3 gegen heißes Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 4 aus der Elektrolysezelle 5 vorgewärmt und anschließend im Heizer 6 mit Elektroenergie 7 auf Elektrolysezellen-Eintrittstemperatur 8 vorgewärmt.

Die Regelung der Vorwärmtemperatur 73 ist im SOEC-Modus nicht in Betrieb, da eine maximale Vorwärmung im Wärmeüberträger 3 zur Reduzierung des Strombedarfs 7 für den Heizer 6 angestrebt wird. D.h. es wird kein Wasserstoff im Bypass 75 um den Wärmeüberträger 3 geführt.

- 5 Spülluft 9 wird mit einem Gebläse 10 im Druck erhöht und im Luftvorwärmer 11 rekuperativ gegen das heiße Luft-O<sub>2</sub>-Gemisch 12 aus der Elektrolysezelle 5 vorgewärmt. Im Heizer 13 erfolgt die weitere Aufheizung des Gasgemisches mit Elektroenergie 14 auf Elektrolysezellen-Eintrittstemperatur 15.

- 10 Die Regelung der Vorwärmtemperatur 74 ist im SOEC-Modus ebenfalls nicht in Betrieb, da eine maximale Vorwärmung im Wärmeüberträger 11 zur Reduzierung des Strombedarfs 14 für den Heizer 13 angestrebt wird. D.h. es wird keine Spülluft im Bypass 76 um den Wärmeüberträger 11 geführt.

- 15 In der Elektrolysezelle 5 wird der vorgeheizte Wasserdampf 8 unter Verbrauch von Elektroenergie 16 in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt. Der Sauerstoff verlässt mit der Spülluft als Luft-O<sub>2</sub>-Gemisch 12 und der Wasserstoff mit dem Restwasserdampf als Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 4 die Elektrolysezellen 5.

Das im Wärmeüberträger 3 abgekühlte Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch 17 wird in einem Wärmeüberträger 18 weiter abgekühlt. Zur Wärmeabführung wird Speisewasser 48 erwärmt und anschließend in Dampf 50 umgewandelt.

- 20 Im Kühler 21 wird das Gasgemisch 20 aus dem Wärmeüberträger 18 soweit abgekühlt, dass ein Großteil des im Gasgemisch 20 enthaltenen Wasserdampfes kondensiert und im anschließenden Phasentrenner 22 als Kondensat 23 abgeschieden wird.

Ein Teilstrom 24 des den Phasentrenner 22 verlassenden Wasserstoffes 25 wird mit dem Gebläse 26 im Druck erhöht und als Strom 2 dem Wasserdampf 1 zugemischt.

- 25 Alternativ kann das Gebläse 26, wenn es für höhere Temperaturen geeignet ist, anstatt den Strom 24 ein Teilstrom Wasserstoff-Wasserdampf-Gemisch nach dem Wärmeüberträger 3 oder 18 rezirkulieren. Damit wird auch ein erhöhter Anteil nicht umgesetzter Wasserdampf wieder genutzt, was den externen Wasserdampfbedarf 1 reduziert.

- 30 Die Hauptmenge Wasserstoff 27 aus dem Phasentrenner 22 wird entweder direkt als Wasserstoffstrom 28 an einen Verbraucher abgegeben oder die gesamte Menge oder Teilmenge 29 wird in einem Verdichter 30 komprimiert und im Druckspeicher 31 gepuffert, aus dem der Wasserstoff zeitverschieben über das Druckregelventil 33 entnommen und entweder als Strom 32 an einen externen Verbraucher abgegeben oder als Strom 77 dem Prozess als Wasserstoff für den zeitversetzten SOFC-Betrieb wieder zugeführt werden kann.

Das im Wärmeüberträger 11 abgekühlte Luft-O<sub>2</sub>-Gemisch 34 wird im Wärmeüberträger 35 weiter abgekühlt und als Abgas 36 an die Umgebung abgegeben.

Die Wärme aus dem Wärmeüberträger 35 wird zur Erwärmung und Verdampfung von Speisewasser 47 genutzt. Der erzeugte Dampf 49 wird zusammen mit dem Dampf 50 (über B) 5 entweder an einen externen Verbraucher 88 oder als Teil- oder Gesamtmenge 89 mit dem Wasserdampf 1 vermischt und dem Wärmeüberträger 3 zugeführt. Damit reduziert sich der Dampfbedarf 1 für die Elektrolysezellen 5. Eine Speicherung als Druckdampf 90 im Ruthsspeicher 91 ist prinzipiell möglich, aber im Elektrolysebetriebsfall nicht sinnvoll.

10 Aus dem Ruthsspeicher 91 kann Dampf 92 über das Drosselventil 93 entnommen werden, der vorher im Betriebsmodus Brennstoffzellen-Betrieb (SOFC-Modus) gespeichert worden ist. Diese Dampfmenge 92 wird mit dem Wasserdampf 1 vermischt und dem Wärmeüberträger 3 zugeführt und reduziert den Dampfbedarf 1 für die Elektrolysezellen 5.

Brennstoffzellen-Modus (SOFC-Modus):

15 Wasserstoff 1a wird mit nicht umgesetztem und rezirkuliertem Wasserstoff 2 vermischt und im Wärmeüberträger 3 gegen heißes Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 4 aus den Brennstoffzellen 5a rekuperativ aufgewärmt. Zur Einhaltung einer vorgegebenen Vorwärmtemperatur 73 bei allen Lastzuständen wird durch die Regelarmatur 71 ein Bypassstrom um den Wärmeüberträger 3 geführt und mit dem heißen Strom nach dem Wärmeüberträger 3 vermischt.

20 Der anschließende Heizer 6 ist nicht in Betrieb und wird deshalb nur durchströmt. Der vorgewärmte Wasserstoff 8 gelangt zur Brennstoffzelle 5a.

Luft 9 wird mit einem Gebläse 10 im Druck erhöht und im Luftvorwärmer 11 rekuperativ gegen das heiße Luft-N<sub>2</sub>-Gemisch 12a aus der Brennstoffzelle 5a vorgewärmt. Zur Einhaltung einer vorgegebenen Vorwärmtemperatur 74 bei allen Lastzuständen wird durch die Regelarmatur 72 25 ein Bypassstrom um den Wärmeüberträger 11 geführt und mit dem heißen Strom nach dem Wärmeüberträger 11 vermischt.

Der Heizer 13 ist ebenfalls nicht in Betrieb und wird nur durchströmt. Die vorgewärmte Luft 15 gelangt ebenfalls zur Brennstoffzelle 5a.

30 In der Brennstoffzelle 5a reagiert der Wasserstoff 8 mit einem Teil des Sauerstoffs der Luft 15 zu Wasserdampf. Dabei entsteht Elektroenergie 16, die ans Stromnetz oder an Verbraucher abgegeben wird.

Im heißen Strom 4 nach der Brennstoffzelle sind der gebildete Wasserdampf und der nicht umgesetzte Wasserstoff enthalten.

Das im Wärmeüberträger 3 abgekühlte Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 17 wird im Wärmeüberträger 18 weiter gekühlt. Zur Wärmeabführung wird Speisewasser 48 erwärmt und anschließend in Dampf 50 umgewandelt.

5 Im Kühler 21 wird das Gasgemisch 20 aus dem Wärmeüberträger 18 soweit abgekühlt, dass ein Großteil des im Gasgemisch 20 enthaltenen Wasserdampfes kondensiert und im anschließenden Phasentrenner 22 als Kondensat 23 abgeschieden wird.

Der verbleibende Wasserstoff 24 aus dem Phasentrenner 22 wird vollständig mit dem Gebläse 26 im Druck erhöht und als Strom 2 zur Erhöhung der Brennstoffausnutzung dem Wasserstoff 1a zugemischt.

10 Der die Brennstoffzelle 5a verlassende heiße Gasstrom 12a enthält die restliche Luft mit einem höheren Stickstoffgehalt, da ein Teil des Luftsauerstoffes sich mit dem Wasserstoff verbunden hat. Nach Abkühlung dieses Gasstromes 12a im Wärmeüberträger 11 wird er als Strom 34 zur weiteren Abkühlung dem Wärmeüberträger 35 zugeführt und verlässt anschließend als Abgasstrom 36 den Prozess.

15 Die Wärme aus der Gasabkühlung im Wärmeüberträger 35 wird zur Erwärmung und Verdampfung des Speisewasserstromes 47 genutzt. Der erzeugte Dampf 49 wird zusammen mit dem Dampf 50 entweder an externe Verbraucher 88 abgegeben oder zur späteren Nutzung im Elektrolysemodus als Strom 90 im Ruthsspeicher 91 zwischengepuffert.

20 Der im Elektrolysemodus (SOEC) im Druckspeicher 31 gespeicherte Wasserstoff, kann im Brennstoffzellenmodus dem Speicher entnommen werden und als Strom 77 dem Wasserstoffstrom 1a zugemischt werden. Damit wird die erforderliche externe Wasserstoffmenge 1a entsprechend reduziert.

**Fig. 10** zeigt eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels einer Speicherung des Wasserdampfes bzw. des Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisches aus den Brennstoffzellen im SOFC-Modus einer rSOC für den späteren Einsatz im SOEC-Modus.

Eine andere Möglichkeit Wärme (Wasserdampf) aus dem Brennstoffzellen-Betrieb (SOFC) für den Elektrolyse-Betrieb (SOEC) einer rSOC zu speichern, ist die Anwendung eines Gasdruckspeichers zur Speicherung des Wasserdampfes bzw. Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisches aus dem SOFC-Betrieb. Dabei sind zwei Fälle denkbar:

- 30 a) Verdichtung des Wasserdampfes vor der Speicherung und  
b) SOFC-Betrieb bei höherem Druck als der SOEC-Betrieb.

Eine Kombination aus Fall a) und b) ist ebenfalls möglich.

Brennstoffzellen-Modus (SOEC):

Soll der Brennstoffzellen-Modus (SOEC) der rSOC bei erhöhtem Druck betrieben werden, wird der Wasserstoff 1 als Druckwasserstoff der rSOC zugeführt und das Gebläse 10 zur Druckerhöhung der Luft 9 ist für eine größere Druckerhöhung ausgelegt.

5 Das im Wärmeüberträger 3 abgekühlte Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 17 kann entweder den klassischen Weg über die Wärmenutzung 18, die Kühlung 21 und die Rezirkulation 26 des Rest-Wasserstoffes gehen, oder über die Armatur 78 zu einer optionalen Gastrennung 79 geführt werden.

10 In der optionalen Gastrennung 79 wird der im Gasstrom 17 enthaltende Rest-Wasserstoff 80 aus dem Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch abgetrennt und dem Gebläse 26 zur Rezirkulation und damit besseren Wasserstoffausnutzung des SOFC-Prozesses zugeführt. Nach der Druckerhöhung wird der Wasserstoff als Strom 2 dem Wasserstoffstrom 1 zugemischt.

15 Der verbleibende Wasserdampf 81 oder bei Wegfall der Gastrennung 79 das Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 17 werden mittels Verdichter 82 im Druck erhöht und gelangen in einen Gasdruckspeicher 83, wo das Gas bzw. das Gasgemisch für den SOEC-Modus zwischengepuffert wird. Der Gasverdichter 82 kann entfallen, wenn der SOFC-Betrieb der rSOC bei einem höheren Druck als der SOEC-Betrieb durchgeführt wird.

An dieser Stelle sei noch auf eine weitere mögliche Ausgestaltung hingewiesen, nämlich dass der Verdichter 82 auch entfallen kann, wenn der SOEC-Betrieb bei einem niedrigeren Druck stattfindet als der SOFC-Betrieb.

20 Der Druckgasspeicher ist gefüllt, wenn der SOFC-Betriebsdruck bzw. der maximale Verdichterenddruck des Verdichters 82 erreicht ist.

Bei Betrieb des SOFC-Modus unter erhöhtem Druck, befindet sich auf der Abgasseite des SOFC-Prozesses im Strom 36 ein Druckregelventil 85 zur Aufrechterhaltung des Systemdruckes 84.

25 Elektrolyse-Modus (SOEC):

Der Elektrolyse-Modus (SOEC) wird bei geringerem Druck als der Druck im Druckgasspeicher 83 durchgeführt.

30 Durch Öffnen der Drosselarmatur 86 am Druckgasspeicher 83 wird der zuvor im SOFC-Modus gespeicherte Wasserdampf/ Wasserdampf-Wasserstoff-Gemisch 87 dem SOEC-Prozess zugeführt und kann ganz oder teilweise den Wasserdampfstrom 1 ersetzen.

Der Gasdruckspeicher 83 ist entladen, wenn der Druck im Speicher gleich dem Druck der rSOC im SOEC-Modus ist.

Weiteres Ausführungsbeispiel:

Nachfolgend erfolgt die Beschreibung der Erfindung anhand eines konkreten Ausführungsbeispiels unter Hinzunahme der zuvor erläuterten Figuren sowie der nachfolgenden Diagramme:

## 5 Zahlenbeispiel für eine erfindungsgemäße rSOC:

**SOFC-Modus**

	Wasserstoff (1a):	Massenstrom:	3,19 kg/h
		Leistung (Hu):	105,8 kW
10	Luft (9):	Massenstrom:	611,4 kg/h
	Wärmeüberträger (3):	Leistung:	11,8 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (11):	Leistung:	105,1 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (35):	Leistung:	13,2 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (18):	nicht berücksichtigt	
15	Heizer (6):	Leistung:	0 kW <sub>el</sub>
	Heizer (13):	Leistung:	0 kW <sub>el</sub>
	Brennstoffzelle (16):	Leistung:	72,6 kW <sub>el</sub>
	Speisewasser (47):	Massenstrom:	20,2 kg/h
		Druck:	10 bar(a)
20		Temperatur:	100 °C
	Dampf (90):	Massenstrom:	20,2 kg/h
		Druck:	10 bar(a)
		Sattdampf	

**SOEC-Modus**

25 Eine Brennstoffzelle mit oben angegebenen Leistungsparametern hat erfahrungsgemäß im Elektrolysemodus folgende Parameter:

	Wasserdampf (1):	Massenstrom:	33,4 kg/h/h
		Druck:	2 bar(a)
		Sattdampf	
30	Spülluft (9):	Massenstrom:	62 kg/h
	Wärmeüberträger (3):	Leistung:	15,1 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (11):	Leistung:	13,3 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (35):	Leistung:	6,0 kW <sub>th</sub>
	Wärmeüberträger (18):	nicht berücksichtigt	
35	Heizer (6):	Leistung:	5,0 kW <sub>el</sub>

	Heizer (13):	Leistung:	0,6 kW <sub>el</sub>
	Elektrolysezelle (16):	Leistung:	130,9 kW <sub>el</sub>
	Wasserstoff (28):	Massenstrom:	3,85 kg/h
		Leistung (Hu):	127,6 kW
5	Speisewasser (47):	Massenstrom:	9,4 kg/h
		Druck:	3 bar(a)
		Temperatur:	100 °C
	Dampf (89):	Massenstrom:	9,4 kg/h
		Druck:	3 bar(a)
10		Sattdampf	

Der im SOFC-Modus erzeugte Dampf (90) soll in einem Ruthsspeicher (91) gespeichert werden. Der Ruthsspeicher hat ein Nutzvolumen von 1 m<sup>3</sup> und zu Beginn der Speicherung folgenden Zustand:

	Druck:	2 bar(a)
15	Füllgrad Siedewasser:	70 % (Volumen)
	Masse Siedewasser:	659,8 kg
	Masse Sattdampf:	0,34 kg
	Gesamtmasse Inhalt:	660,14 kg

Der Speicher wird bis zu einem Druck von 10 bar(a) mit Sattdampf aufgeladen und hat dann folgenden Zustand:

	Druck:	10 bar(a)
	Füllgrad Siedewasser:	83,9 % (Volumen)
	Masse Siedewasser:	744,4 kg
	Masse Sattdampf:	0,83 kg
25	Gesamtmasse Inhalt:	745,23 kg

D.h. im Behälter mit 1 m<sup>3</sup> Nutzvolumen können bei einem Anfangsfüllgrad von 70 % 85,1 kg Dampf gespeichert werden, was einer Ladezeit bei der angegebenen Dampfmenge (90) von 20,2 kg/h von ca. 4,2 Stunden (ca. 252 min) entspricht.

Die gespeicherte Dampfmenge von 85,1 kg reicht im SOEC-Modus entsprechend der benötigten Dampfleistung von -33,4 kg/h ca. 2,5 h (ca. 152,9 min).

Als H<sub>2</sub>-Speicher wird ein Gasdruckspeicher mit einem Volumen von 5 m<sup>3</sup> angenommen. Der untere Druck ergibt sich aus dem Systemdruck der rSOC und soll unter Beachtung von Druckverlusten bei 2 bar(a) liegen.

Der Ladedruck resultiert aus der zu speichernden H<sub>2</sub>-Menge im SOEC-Modus von 9,81 kg (3,85 kg/h in 152,9 min) und beträgt bei 25 °C im Fall 1 ca. 25,8 bar(a).

Zur Produktion von 85,1 kg Dampf im SOFC-Modus werden aber 13,4 kg Wasserstoff benötigt. D.h. es existiert eine Wasserstoffdefizit von 3,6 kg, das in diesem Fall durch eine externe

5 Versorgung abgesichert werden muss.

Fall 1:

	m <sub>D</sub>	m <sub>H<sub>2</sub></sub>	τ	m <sub>D</sub>	m <sub>H<sub>2</sub></sub>	Δm <sub>D</sub>	Δm <sub>H<sub>2</sub></sub>	Δτ
	kg/h	kg/h	min	kg	kg	kg	kg	min
SOFC	20,23	-3,19	252,40	85,10	-13,42	0,00	-3,61	67,89
SOEC	-33,40	3,85	152,87	-85,10	9,81			

10 Tabelle 1

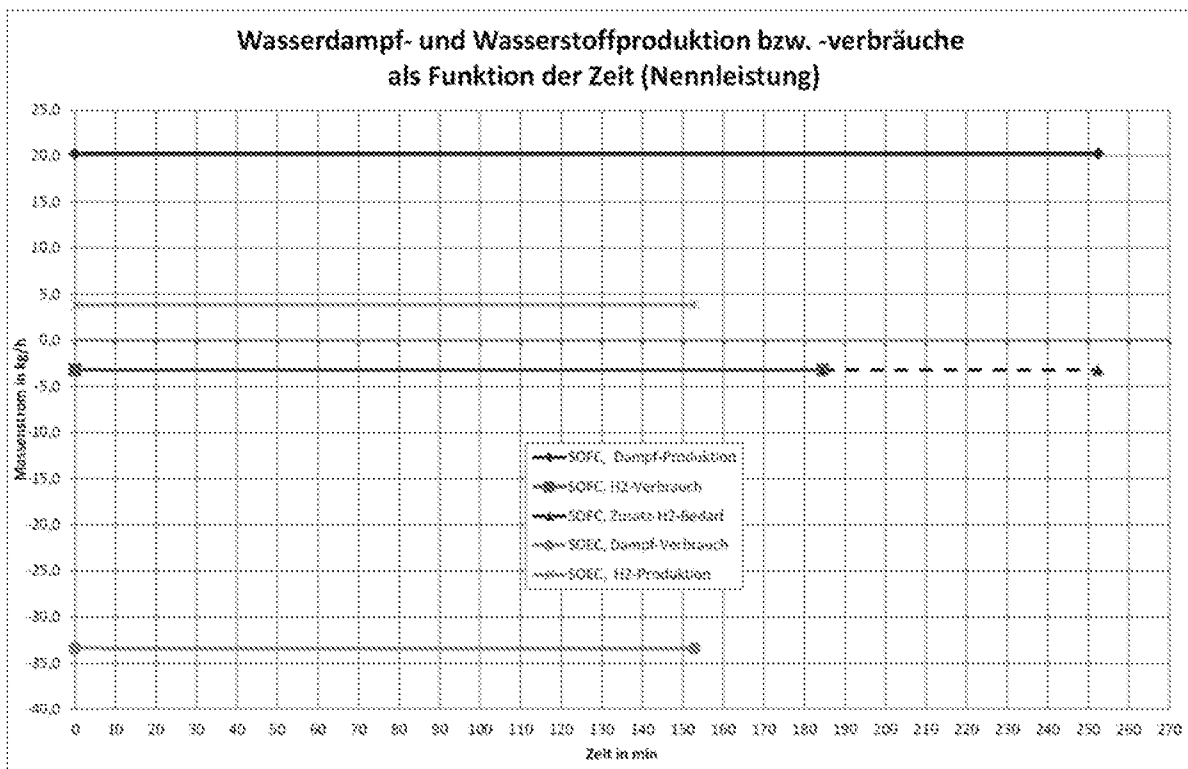


Diagramm 1

Fall 2:

15 Der SOEC-Modus kann auch länger (209,1 min) betrieben werden, so dass der Wasserstoffbedarf von 13,4 kg für den anschließenden SOFC-Betrieb abgesichert wird. In diesem Fall steigt der Ladedruck im Druckgasspeicher auf 34,6 bar(a) an. Allerdings reicht dann die im Ruthsspeicher gepufferte Dampfmenge nicht mehr aus, um den Wasserstoff zu produzieren. Hier muss 31,3 kg Dampf durch eine externe Versorgung bereitgestellt werden.

	$m_D$	$m_{H_2}$	$\tau$	$m_D$	$m_{H_2}$	$\Delta m_D$	$\Delta m_{H_2}$	$\Delta \tau$
	kg/h	kg/h	min	kg	kg	kg	kg	min
SOFC	20,23	-3,19	252,40	85,10	-13,42			
SOEC	-33,40	3,85	209,13	116,42	13,42	-31,32	0,00	56,26

Tabelle 2

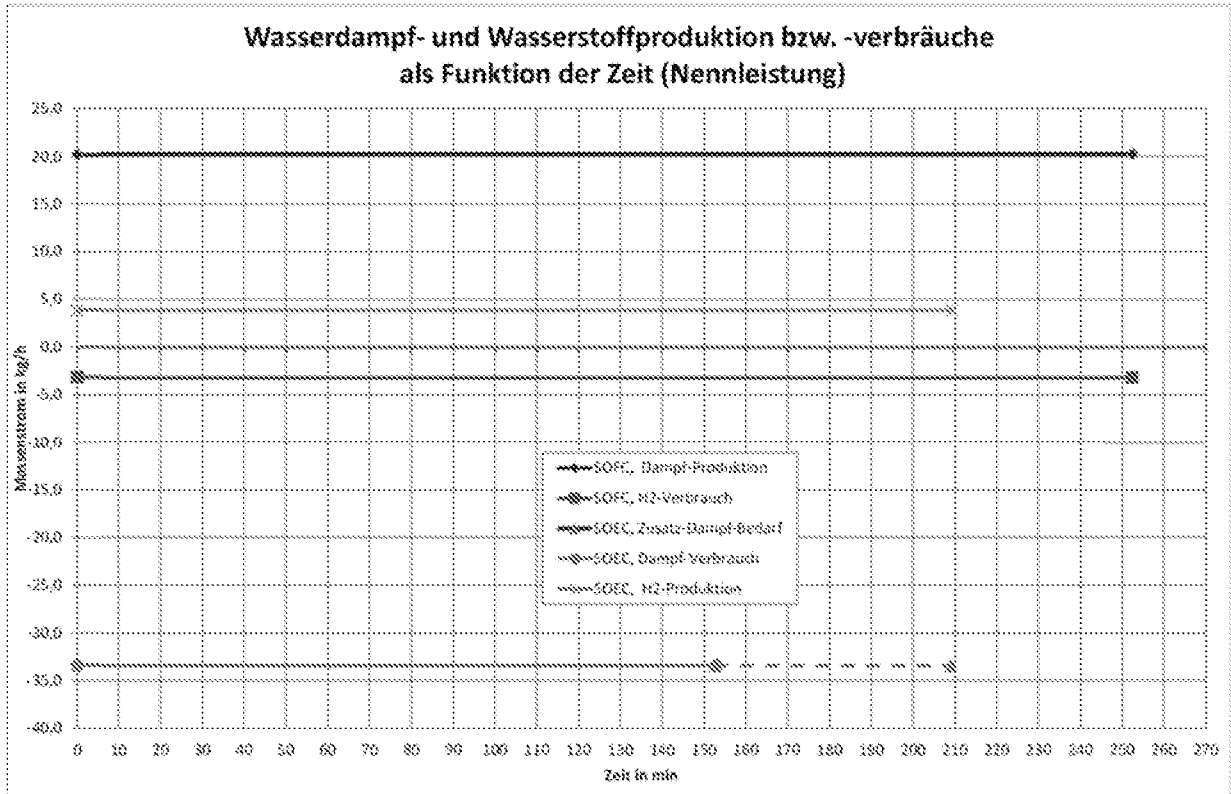


Diagramm 2

## Bezugszeichenliste

1	Wasserdampf	28	Wasserstoff für externe Verbraucher
1a	Wasserstoff	29	Wasserstoffteilstrom für Zwischenspeicherung
2	rezirkulierter Wasserstoff	30	Verdichter
3	rekuperativer Wärmeüberträger	31	Wasserstoff-Druckspeicher
4	heißes Wasserstoff-Wasserdampf- Gemisch	32	Wasserstoff für Verbraucher
5	Elektrolysezelle	33	Druckregel-/Drosselventil
5a	Brennstoffzelle	34	Luft-Sauerstoff-Gemisch
6	elektrischer Heizer	34a	Luft-Stickstoff-Gemisch
7	Elektroenergie	35	Wärmeüberträger
8	heißes Wasserdampf-Wasserstoff- Gemisch	36	Abgas
9	Luft	37	Wärmeverbraucher
10	Gebläse	38	externer Druckdampf/Fremddampf
11	rekuperativer Wärmeüberträger	39	Fremddampf
12	heißes Luft-Sauerstoff-Gemisch	40	Wärmespeicher/Ruthsspeicher
12a	heißes Luft-Stickstoff-Gemisch	41	Armatur/Ventil
13	elektrischer Heizer	42	restlicher externer Fremddampf
14	Elektroenergie	43	Drossel-/Regelventil
15	heiße Luft	44	Druckmessung
16	Elektroenergie	45	Drossel-/Regelventil
17	abgekühltes Wasserstoff-Wasserdampf- Gemisch	46	benötigter Differenzdampf
18	Wärmeüberträger	47	Speisewasser
19	Wärmeverbraucher	48	Speisewasser
20	weiter abgekühltes Wasserstoff- Wasserdampf-Gemisch	49	intern erzeugter Wasserdampf
21	Kühler	50	intern erzeugter Wasserdampf
22	Phasentrenner	51	Speisewasser
23	Kondensat	52	Regelventil
24	Wasserstoff	53	Dampferzeuger
25	Wasserstoff	54	Niedertemperatur-Wärmequelle
26	Gebläse	55	Verdichter/Sauggebläse
27	Wasserstoff	56	Druckmessung
		57	Niederdruck-Dampf
		58	SOEC
		59	Verdichter/Sauggebläse

60	Verdichter/Sauggebläse	A	interne Dampfproduktion über
61	Wasserstoff		Wärmeüberträger 35
62	Luft-O <sub>2</sub> -Gemisch	B	interne Dampfproduktion über
63	Regel-/Drosselventil		Wärmeüberträger 18
64	Wärmepumpe		
65	Verdampfer		
66	Kondensator		
67	Verdichter		
68	Drosselventil		
69	Gasverteilerelemente		
70	Wasserbad		
71	Dreiwegeventil/Regelarmatur		
72	Dreiwegeventil/Regelarmatur		
73	Temperaturmessung		
74	Temperaturmessung		
75	Bypassstrom Wasserstoff		
76	Bypassstrom Luft		
77	Wasserstoff		
78	Dreiwegeventil		
79	Gastrennung		
80	Wasserstoff		
81	Wasserdampf/Wasserstoff-Wasserdampf		
82	Verdichter		
83	Gasdruckspeicher		
84	Druckmessung		
85	Drossel-/Regelventil		
86	Regelventil		
87	Wasserdampf/Wasserstoff-Wasserdampf		
88	Dampf für externen Verbraucher		
89	Wasserdampf		
90	Wasserdampf		
91	Ruthsspeicher		
92	Wasserdampf		
93	Drosselventil		

## A N S P R Ü C H E

1. Wärmemanagementverfahren einer Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC] (Fig. 1), Festoxidbrennstoffzellen [SOFC] (Fig. 2) und/oder reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [rSOC] (Fig. 1/2),  
5 wobei benötigter Wasserdampf (1) aus wenigstens einer externen Quelle zugeführt wird und wenigstens ein Abgasstrom (4, 12, 12a) nach der Zelle [SOEC, SOFC, rSOC] (5, 5a) wenigstens einmal gekühlt (3, 11, 18, 35) wird,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
ein internes Erzeugen von benötigtem Wasserdampf (1, 8) durch internes rekuperatives  
10 Erwärmen von extern zugeführtem Wasser (47, 48, 51) erfolgt, wobei hierzu die Energie aus der wenigstens einen Kühlung (3, 11, 18, 35) des wenigstens einen zu kühlenden Abgasstromes (4, 4a, 12, 12a, 17, 20, 34, 36) verwendet wird, und dabei die externe Dampfzuführung (1, 38) reduziert oder abgeschaltet wird.
2. Wärmemanagementverfahren nach Anspruch 1,  
15 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
der intern rekuperativ erzeugte Wasserdampf (1, 49, 50), bevorzugt in einem Ruthspeicher (40, 91), gespeichert wird und zeitversetzt in der SOEC oder im Prozessmodus SOEC (5) der rSOC wieder genutzt wird.
3. Wärmemanagementverfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
20 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
der intern rekuperativ erzeugte Wasserdampf (1, 49, 50) unmittelbar in der SOEC oder im Prozessmodus SOEC (5) der rSOC genutzt wird.
4. Wärmemanagementverfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3,  
25 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
Wärme aus einem Luft-Sauerstoff-Abgasstrom (12, 34, 36) und/oder aus einem Wasserstoff- und/oder Wasserdampf-Gasstrom (4, 4a, 17, 20) rekuperativ zur Wasserdampferzeugung (49, 50) genutzt wird.

5. Wärmemanagementverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100°C (54) für die interne Wasserdampf-  
Produktion (1, 57) verwendet werden, wobei eine Wasserverdampfung bei niedrigen  
5 Drücken (56), insbesondere unterhalb von 1 bar, durchgeführt wird, wobei  
- eine anschließende Druckerhöhung (55) des hergestellten Wasserdampfes (57) auf  
Betriebsdruck der Elektrolyse erfolgt  
oder  
- eine Elektrolyse bei niedrigen Drücken (56), insbesondere unterhalb von 1 bar, erfolgt,  
10 wobei die gebildeten Elektrolyseprodukte (61, 62), wenigstens Wasserstoff (61), einer  
Druckerhöhung (59, 60) vor der weiteren Verarbeitung zugeführt werden.
6. Wärmemanagementverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100°C (54) für die Wasserdampf-  
15 Produktion (1, 57) intern verwendet werden, wobei das Temperaturniveau der  
Wärmequellen (54) mittels eines Wärmepumpenprozesses (64) auf ein für die  
Dampferzeugung für die Elektrolyse nutzbares Niveau angehoben wird.
7. Wärmemanagementverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
20 Wärmequellen mit Temperaturen unterhalb von 100°C (54) für die Wasserdampf-  
Produktion (1) intern verwendet werden, wobei eine interne Kreislaufführung der Produkte  
nach der Zelle (5), insbesondere des Wasserstoffes (2, 4, 87), als Schlepplgas zur  
Wasserdampf-Produktion verwendet werden.
8. Wärmemanagementverfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
25 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
eine zusätzliche rekuperative Erwärmung von Luft (9) und/oder Wasserstoff (1a, 2) mit  
größer dimensionierten Rekuperatoren (3, 11) erfolgt, wobei ein Bypassstrom der Luft  
(76) und/oder des Wasserstoffes (75) Temperatur-geregelt (73, 74) um den/die größer  
dimensionierten Rekuperatoren (3, 11) geführt ist.

9. Hochtemperatur-Wasserdampf-Elektrolyse [SOEC],  
Festoxidbrennstoffzelle [SOFC] und/oder  
reversible Hochtemperatur-Brennstoffzelle mit den Betriebsmodi SOEC und SOFC [rSOC]  
-anordnung mit einem Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche,  
5 jeweils aufweisend:  
- Elektrolyse-/Brennstoffzelle (5, 5a),  
- zwei Gaszufuhrleitungen (8, 15),  
- zwei Gasabfuhrleitungen (4, 12/12a)  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
10 wenigstens eine Wasserverdampfungsanordnung (53), ein Dampferzeuger und/oder  
Wärmetauscher (3, 11, 18, 35) zur Wasserdampferzeugung in wenigstens einer  
Gasabfuhrleitung (4, 12, 12a) angeordnet ist, um Wasserdampf (1, 8, 49, 50, 57) zu  
erzeugen.
10. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach Anspruch 9,  
15 **dadurch gekennzeichnet, dass**  
die Wasserverdampfungsanordnung (18, 35, 53, 70) , der Dampferzeuger und/oder der  
Wärmetauscher zur Wasserdampferzeugung in wenigstens einer Gasabfuhrleitung (4, 12,  
12a) stromabwärts nach einem rekuperativen Vorwärmer (3, 11) zur Vorwärmung von an  
die Elektrolyse-/Brennstoffzelle (5, 5a) zuzuführendem Gas (8, 15) angeordnet ist.
- 20 11. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach Anspruch 9 oder 10,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
ein Wärmespeicher, ein Ruthsspeicher (40, 91), ein Gasdruckspeicher mit  
vorgesaltetem Verdichter (83), ein Hochtemperaturspeicher, ein Latentwärmespeicher  
und/oder ein thermochemischer Wärmespeicher zur Speicherung von erzeugtem  
25 Wasserdampf (1, 39, 49, 50, 57) vorgesehen ist.
12. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach Anspruch 9, 10 oder 11,  
**dadurch gekennzeichnet, dass**  
eine Wasserverdampfungsanordnung (53, 70) mit einer Wärmezufuhr mit  
Niedertemperatur (54) aus der SOEC, SOFC und/oder rSOC vorgesehen ist, wobei der  
30 Druck (56) bei einer darin stattfindenden Wasserdampferzeugung unter 1 bar beträgt,  
wobei  
- nach der Wasserverdampfungsanordnung (53) ein Verdichter (55) vorgesehen ist, der  
den Druck des erzeugten Wasserdampfes (57) auf Prozessdruck erhöht

oder

- der Druck in der nachfolgenden Elektrolysezelle [SOEC] (5), in der der hergestellte Wasserdampf (57) verwendet werden soll, unter 1 bar beträgt und das nach der Elektrolysezelle [SOEC] (5) wenigstens ein Verdichter (59, 60) vorgesehen ist, der den Druck des und/oder der erhaltenen Elektrolysegase (61, 62) auf wenigstens Umgebungsdruck erhöht.

5

13. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach einem der Ansprüche 9 bis 12,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

eine Wärmepumpenanordnung (64) vorgesehen ist, wobei diese Niedertemperaturwärme mit  $T < 100^{\circ}\text{C}$  (54) unter Energieeinsatz auf ein höheres Temperaturniveau zur Verwendung als Wärme für eine Wasserverdampfung (53, 1) bei Prozessdruck der SOEC oder der rSOC bringt.

10

14. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach einem der Ansprüche 9 bis 13,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

ein Wasserstoffspeicher (31, 83), Gasdruckspeicher zur internen Speicherung von Wasserstoff (29, 77, 81, 87, 1a) und/oder Wasserdampf vorgesehen ist.

15

15. SOEC, SOFC und/oder rSOC nach einem der Ansprüche 9 bis 14,

**dadurch gekennzeichnet, dass**

die Anlage Bestandteil einer Kohlenwasserstoffsynthesierungsanlage, insbesondere im Synthesierungsvorgang mit regenerativ hergestellter Elektroenergie arbeitend, ist, wobei der externe Wasserdampf (1, 38) überwiegend von der Kohlenwasserstoffsynthesierungsanlage stammt.

20

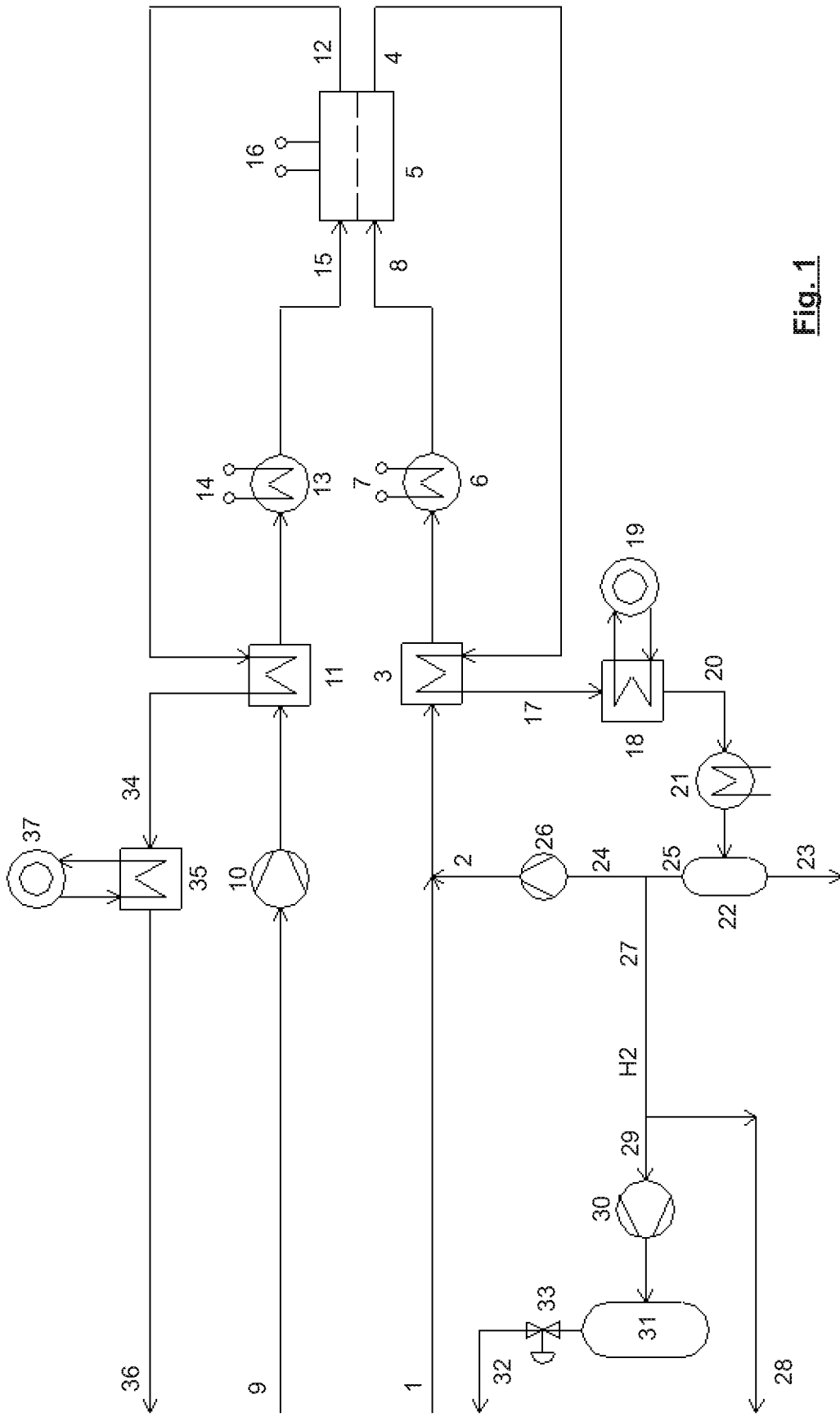
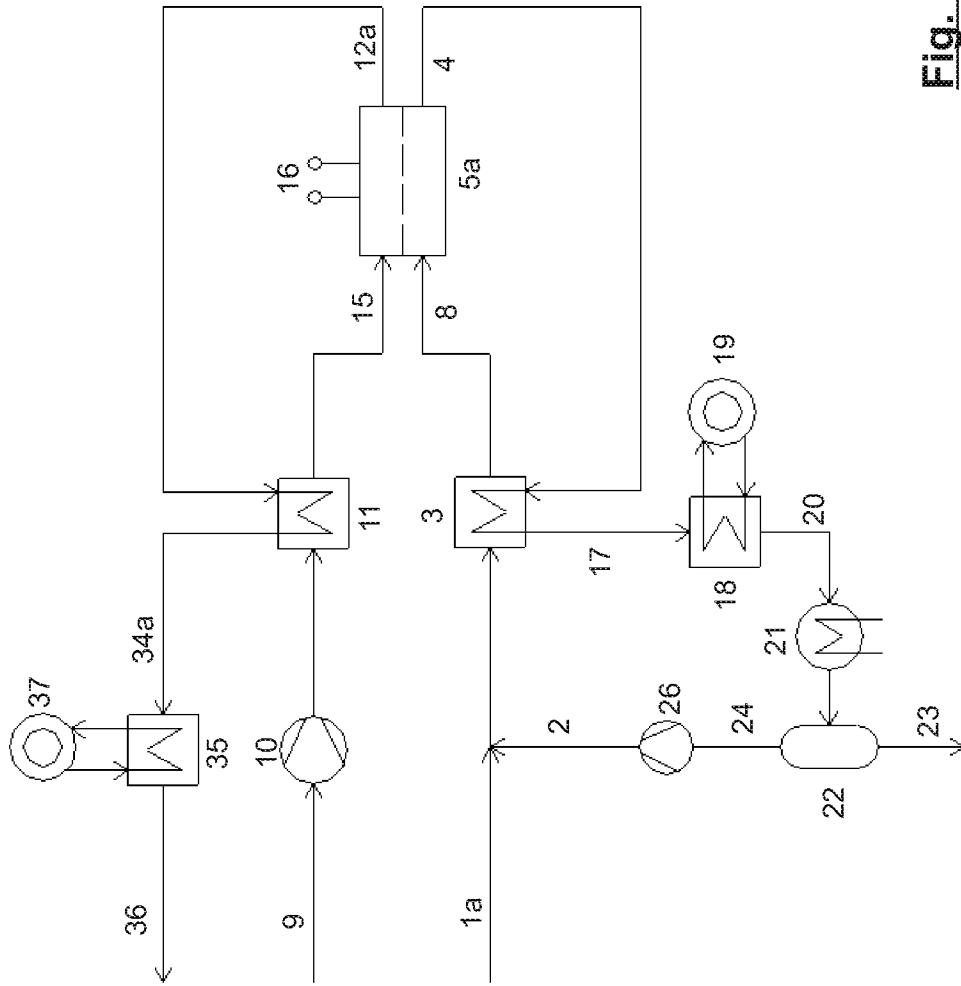
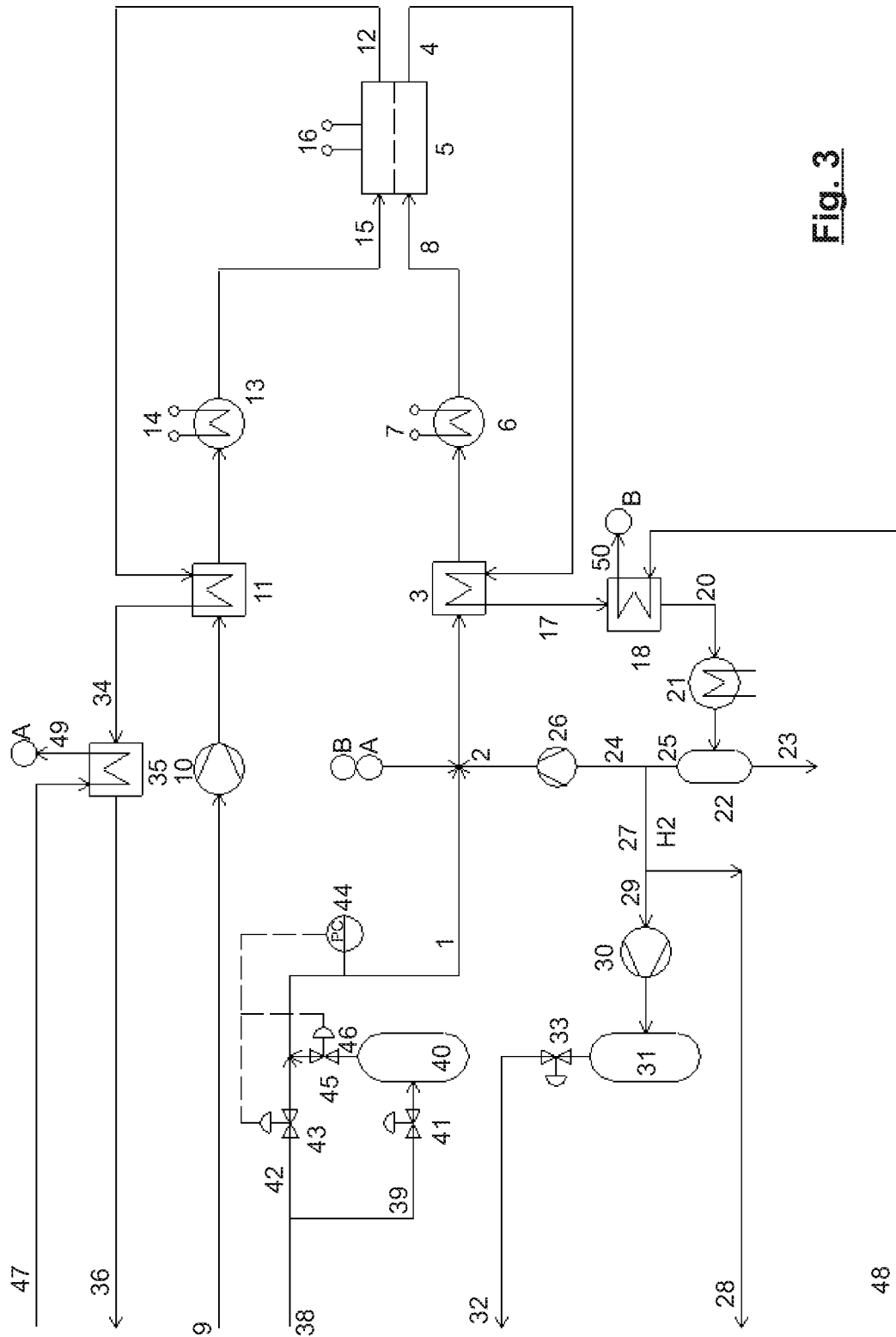


Fig. 1

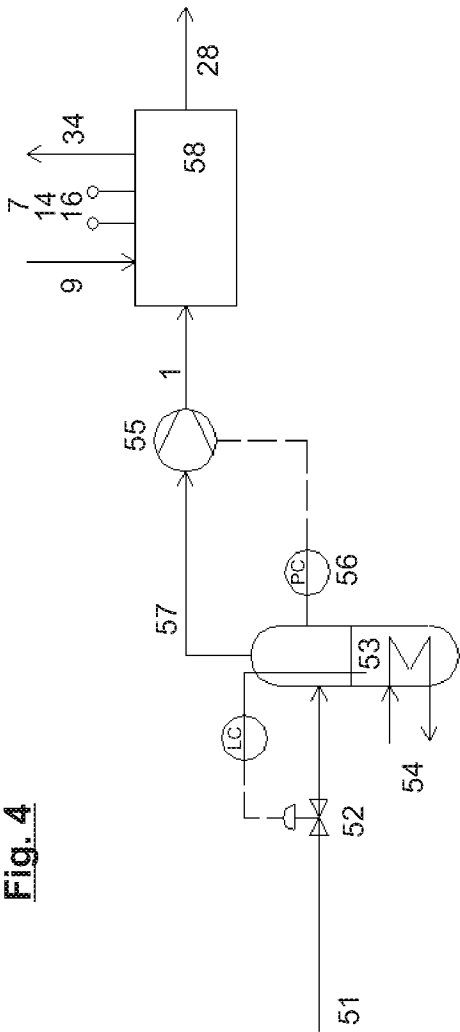


**Fig. 2**

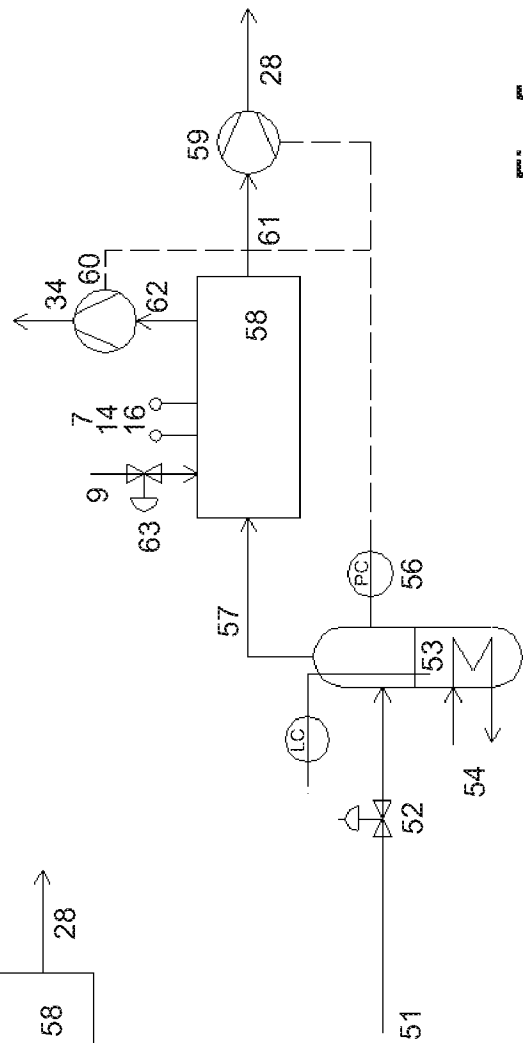


**Fig. 3**

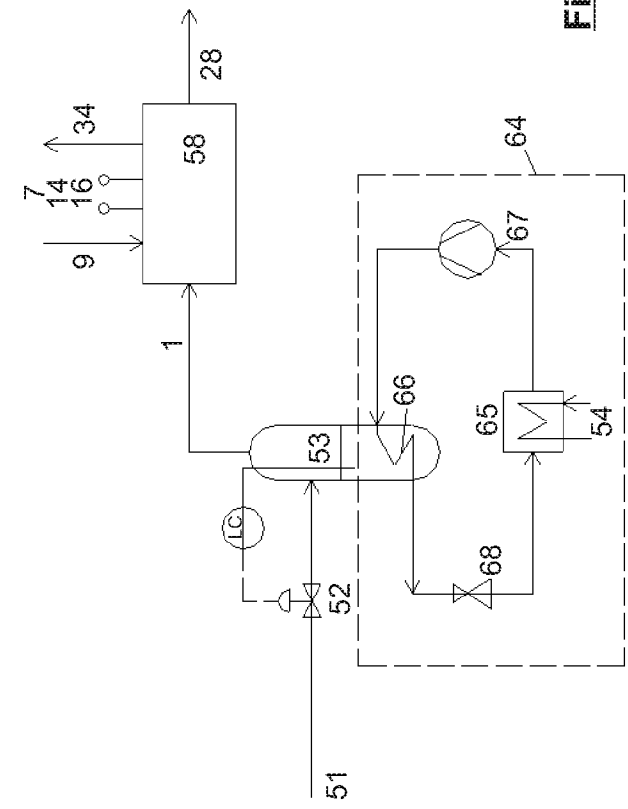
**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**



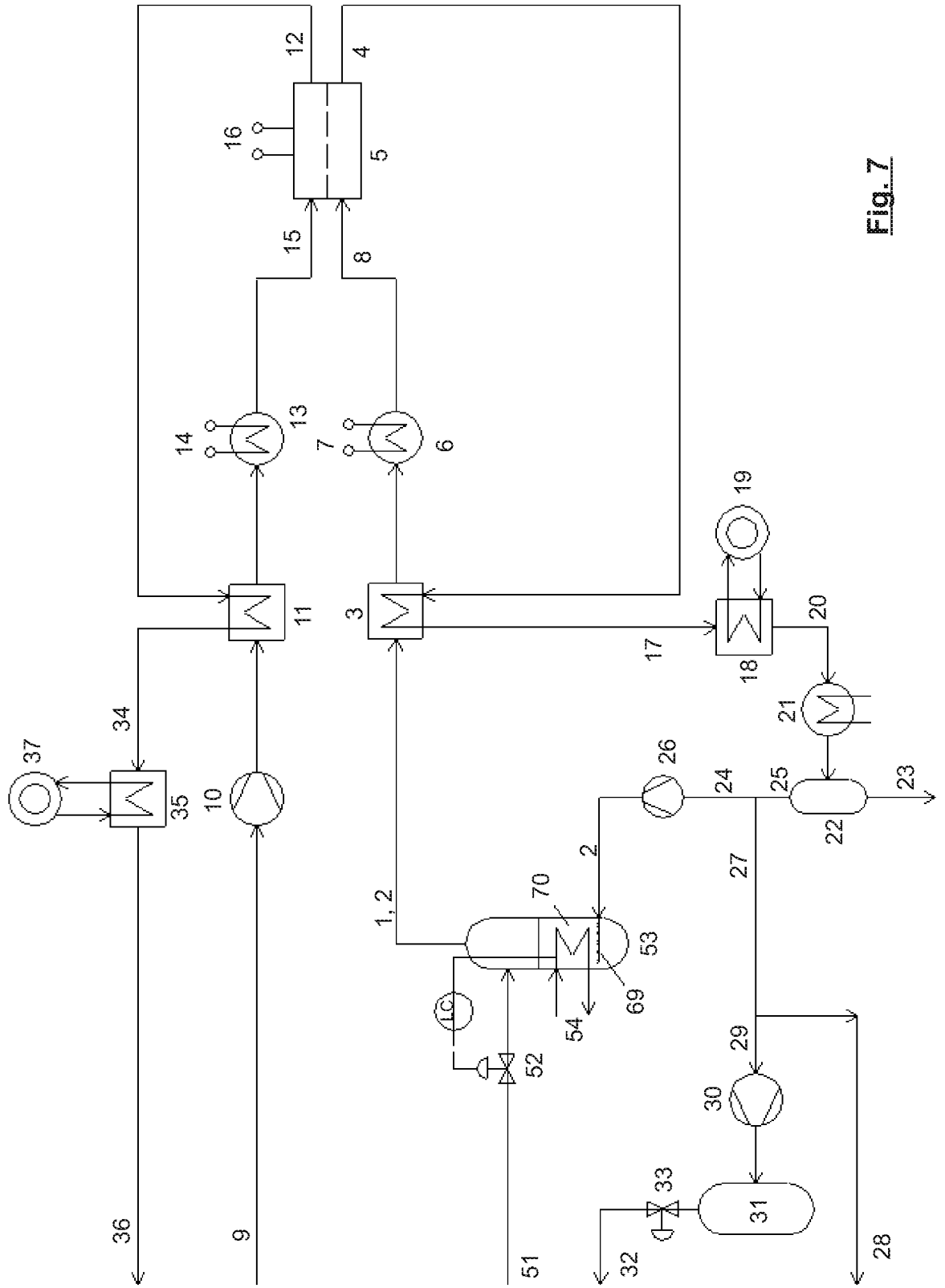


Fig. 7

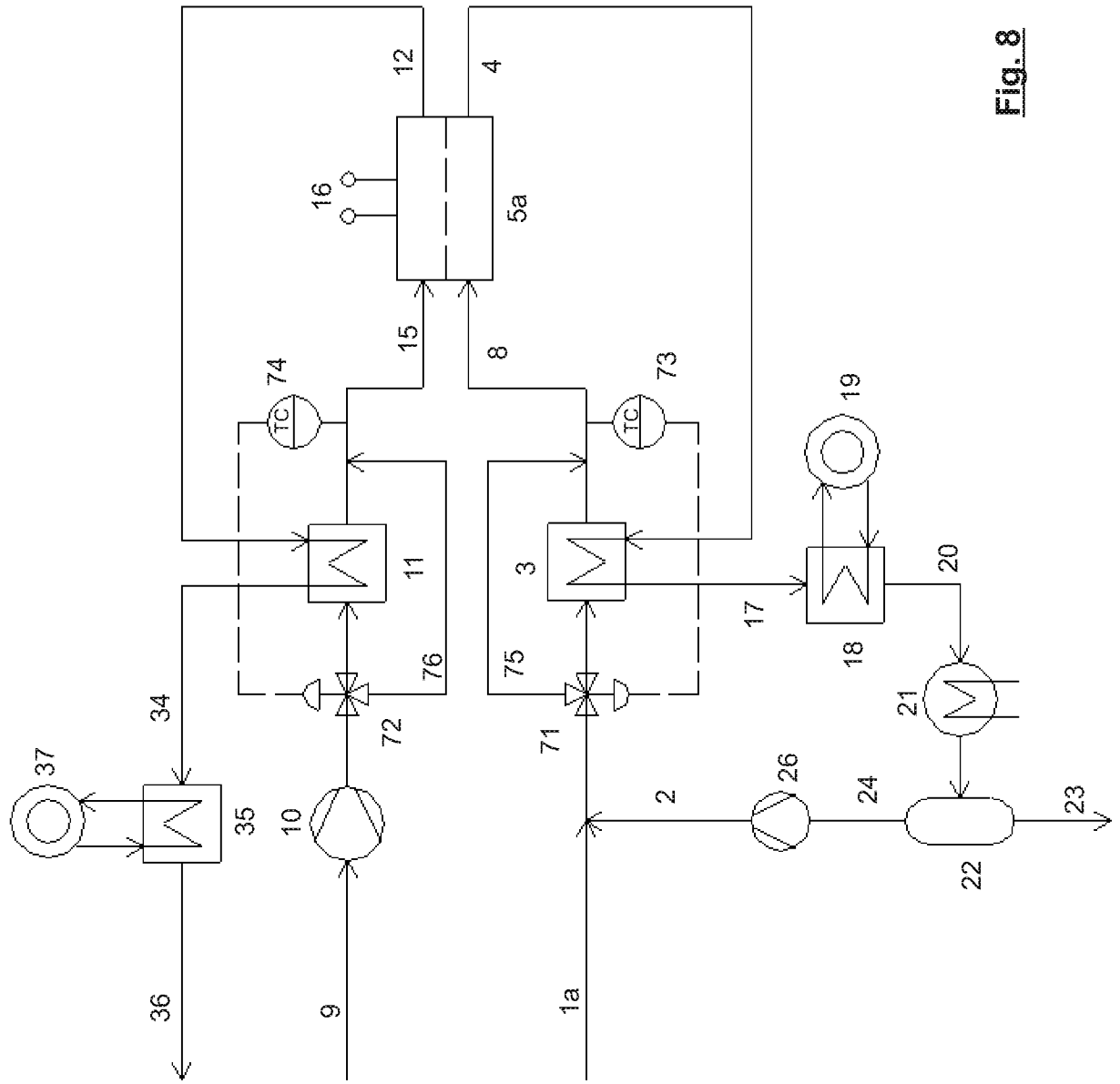


Fig. 8

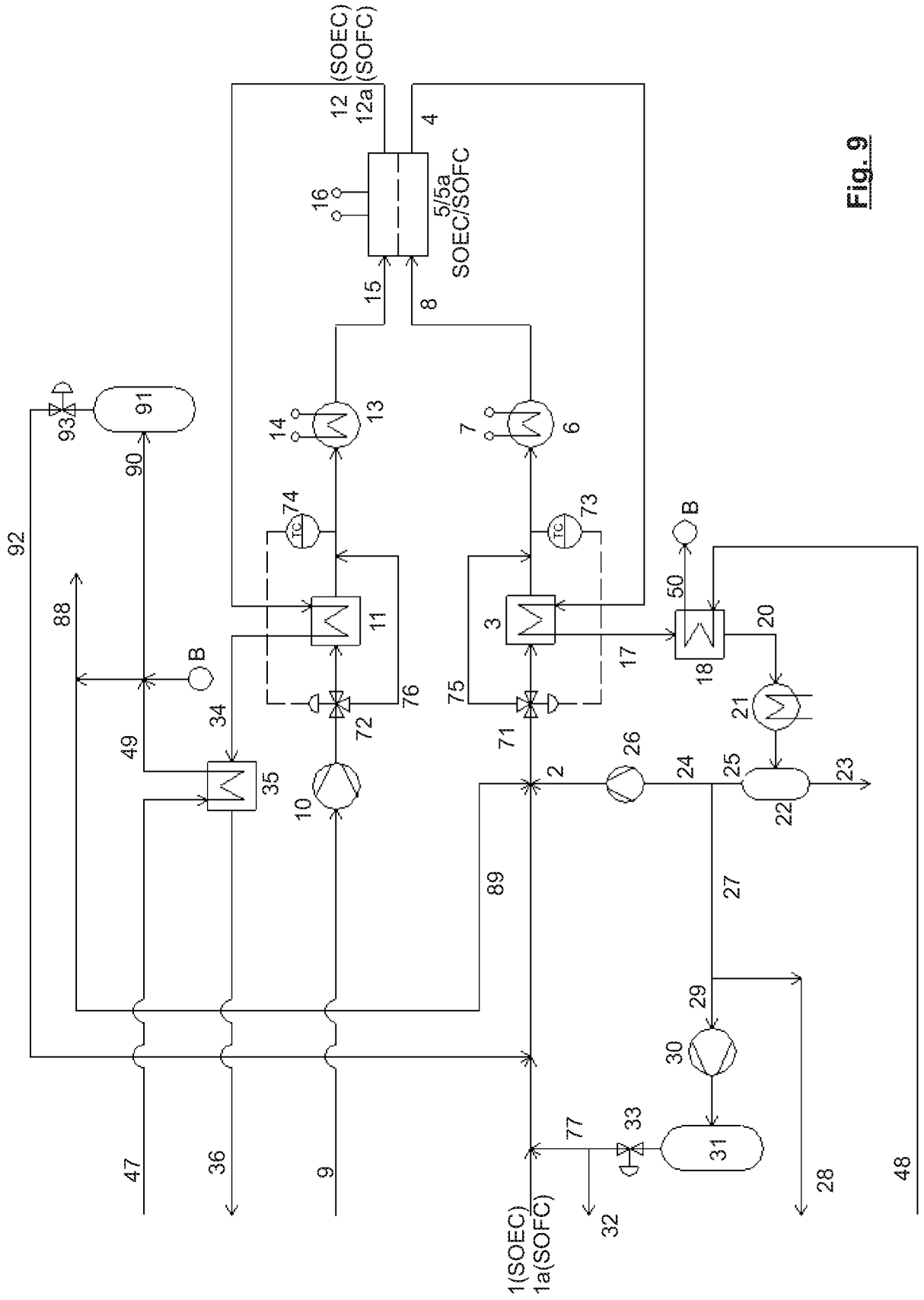


Fig. 9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2015/100149

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
INV. H01M8/18 C25B1/04  
ADD.  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
H01M C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/081859 A1 (MCELROY JAMES [US] ET AL) 29 April 2004 (2004-04-29) paragraphs [0042] - [0061]; figures 7-10 -----	1,3,4,9,10,14
X Y	US 2009/139874 A1 (PETER ANDREW MAXWELL [US] ET AL) 4 June 2009 (2009-06-04) figure 1 paragraph [0024] - paragraph [0030] -----	1,3,4,9,10 2,11,15
X	GB 2 515 195 A (CERES IP CO LTD [GB]) 17 December 2014 (2014-12-17) claims 1, 17 -----	1,9,10
Y	US 7 233 079 B1 (COOPER WILLARD [US]) 19 June 2007 (2007-06-19) column 5, lines 5-17 -----	2,11
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  4 December 2015	Date of mailing of the international search report  14/12/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Goldbacher, Ute

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2015/100149

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE 10 2006 035893 A1 (WOLF BODO M [DE]) 7 February 2008 (2008-02-07) claims 1, 3 -----	15

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2015/100149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 2004081859	A1	29-04-2004	AU 2003275000 A1	13-05-2004
			US 2004081859 A1	29-04-2004
			WO 2004038885 A2	06-05-2004
-----				
US 2009139874	A1	04-06-2009	NONE	
-----				
GB 2515195	A	17-12-2014	GB 2515195 A	17-12-2014
			WO 2015004419 A1	15-01-2015
-----				
US 7233079	B1	19-06-2007	US 7233079 B1	19-06-2007
			US 7397142 B1	08-07-2008
-----				
DE 102006035893	A1	07-02-2008	AU 2007280823 A1	07-02-2008
			CA 2659744 A1	07-02-2008
			CN 101573171 A	04-11-2009
			DE 102006035893 A1	07-02-2008
			DK 2049232 T3	04-03-2013
			EP 2049232 A1	22-04-2009
			EP 2491998 A1	29-08-2012
			PT 2049232 E	13-02-2013
			US 2009307975 A1	17-12-2009
			WO 2008014854 A1	07-02-2008
-----				

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
 INV. H01M8/18 C25B1/04  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
 H01M C25B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2004/081859 A1 (MCELROY JAMES [US] ET AL) 29. April 2004 (2004-04-29) Absätze [0042] - [0061]; Abbildungen 7-10 -----	1,3,4,9, 10,14
X	US 2009/139874 A1 (PETER ANDREW MAXWELL [US] ET AL) 4. Juni 2009 (2009-06-04) Abbildung 1 Absatz [0024] - Absatz [0030] -----	1,3,4,9, 10 2,11,15
Y		
X	GB 2 515 195 A (CERES IP CO LTD [GB]) 17. Dezember 2014 (2014-12-17) Ansprüche 1, 17 -----	1,9,10
Y	US 7 233 079 B1 (COOPER WILLARD [US]) 19. Juni 2007 (2007-06-19) Spalte 5, Zeilen 5-17 -----	2,11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. Dezember 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

14/12/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goldbacher, Ute

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	DE 10 2006 035893 A1 (WOLF BODO M [DE]) 7. Februar 2008 (2008-02-07) Ansprüche 1, 3 -----	15

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2015/100149

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004081859 A1	29-04-2004	AU 2003275000 A1	13-05-2004
		US 2004081859 A1	29-04-2004
		WO 2004038885 A2	06-05-2004
-----			
US 2009139874 A1	04-06-2009	KEINE	
-----			
GB 2515195 A	17-12-2014	GB 2515195 A	17-12-2014
		WO 2015004419 A1	15-01-2015
-----			
US 7233079 B1	19-06-2007	US 7233079 B1	19-06-2007
		US 7397142 B1	08-07-2008
-----			
DE 102006035893 A1	07-02-2008	AU 2007280823 A1	07-02-2008
		CA 2659744 A1	07-02-2008
		CN 101573171 A	04-11-2009
		DE 102006035893 A1	07-02-2008
		DK 2049232 T3	04-03-2013
		EP 2049232 A1	22-04-2009
		EP 2491998 A1	29-08-2012
		PT 2049232 E	13-02-2013
		US 2009307975 A1	17-12-2009
		WO 2008014854 A1	07-02-2008
-----			