(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
24. Oktober 2013 (24.10.2013)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/156558 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C25B 15/08 (2006.01) *C25B 1/04* (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
C25B 1/00 (2006.01) *B01J 19/24* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/058069

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. April 2013 (18.04.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 206 541.5
20. April 2012 (20.04.2012) DE

(71) Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

(72) Erfinder: **BALDAUF, Manfred**; Am Kornfeld 52, 91056 Erlangen (DE). **BAUMGÄRTNER, Agnes**; Bauhofstraße 1, 91052 Erlangen (DE). **ISE, Martin**; Böhmlach 78, 91058 Erlangen (DE). **TREMEL, Alexander**; Hertleinstraße 75, 91052 Erlangen (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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

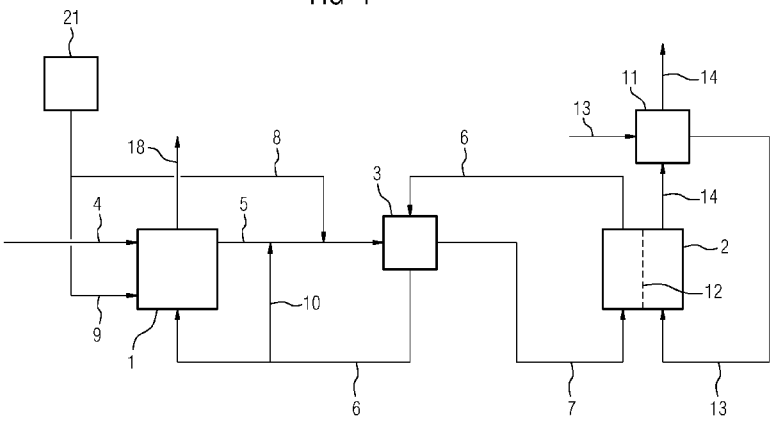
Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: PROCESS AND ARRANGEMENT FOR HIGH-TEMPERATURE ELECTROLYSIS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN UND ANORDNUNG FÜR DIE HOCHTEMPERATURELEKTROLYSE

FIG 1



(57) Abstract: The invention relates to a process for operating a high-temperature electrolyser and a reactor with chemical synthesis, wherein the two components are thermally and physically coupled. By means of the heat from the chemical synthesis, water is heated to give steam. This then serves as the reactant for the high-temperature electrolyser. In addition, carbon dioxide is conducted into the high-temperature electrolyser and/or into the reactor. In the high-temperature electrolyser, synthesis gas is then produced by means of a co-electrolysis. This synthesis gas in turn serves as a reactant stream for the chemical synthesis for the reactor. The chemical synthesis is especially a methanization. The reactor used is a shell-and-tube reactor with integrated steam-raising.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2013/156558 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Betrieb eines Hochtemperaturelektrolyseurs und eines Reaktor mit chemischer Synthese, wobei eine thermische und stoffliche Kopplung beider Komponenten erfolgt. Mittels der Wärme der chemischen Synthese wird Wasser zu Wasserdampf erhitzt. Dieser dient dem Hochtemperaturelektrolyseur als Edukt. Zudem wird Kohlenstoffdioxid in den Hochtemperaturelektrolyseur und/oder in den Reaktor geführt. Im Hochtemperaturelektrolyseur wird dann Synthesegas mittels einer Co-Elektrolyse erzeugt. Dieses Synthesegas dient wiederum dem Reaktor als Eduktstrom für die chemische Synthese. Die chemische Synthese ist insbesondere eine Methanisierung. Als Reaktor wird ein Rohrbündelreaktor mit integrierter Wasserdampferzeugung verwendet.

Beschreibung

Verfahren und Anordnung für die Hochtemperaturelektrolyse

Die Erfindung betrifft eine Anordnung für die Hochtemperaturelektrolyse, die einen Hochtemperaturelektrolyseur und einen Reaktor umfasst sowie ein Verfahren zu deren Betrieb.

Durch den zunehmenden Anteil an erneuerbaren Energien in der Stromerzeugungsinfrastruktur kommt es zu Fluktuationen in der Menge des erzeugten Stromes im Stromnetz. Diese Fluktuationen der Strommenge, insbesondere die Überschüsse, müssen ausgeglichen werden, um die Systemstabilität im Stromnetz zu gewährleisten.

Die Fluktuationen der Strommenge im Stromnetz sind nicht planbar und teilweise sehr stark. Deshalb sind Energiespeicher nötig, welche Strom zu jeder Zeit in Abhängigkeit der Menge des Überschussstroms abnehmen können und in Energieformen umwandeln, die gespeichert werden können. Eine bekannte Möglichkeit überschüssige Energie aus dem Stromnetz zu speichern ist die Elektrolyse, insbesondere von Wasser. Dabei wird Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff umgewandelt. Die überschüssige Energie ist als Wasserstoff gespeichert. Weiterhin ist es möglich, Wasserstoff mittels einer Methanisierung zu synthetischem Erdgas umzuwandeln und beispielsweise im Erdgasnetz zu speichern. Auch die Umwandlung zu anderen Kohlenwasserstoffen, insbesondere zu Methanol, ist möglich.

Die Elektrolyse kann auf verschiedenen Temperaturniveaus stattfinden. Zum einen gibt es den Niedertemperaturelektrolyseur, in dem flüssiges Wasser als Edukt verwendet wird. Der Niedertemperaturelektrolyseur kann dynamisch betrieben werden, das heißt ohne besonderen Aufwand zu jeder Zeit in Abhängigkeit der Menge des Überschussstroms Energie aufnehmen und umwandeln. Nachteilig ist allerdings der eher geringe Wirkungsgrad des Niedertemperaturelektrolyseurs. Zudem muss der Niedertemperaturelektrolyseur gekühlt werden, um Wärme,

die bei der Elektrolyse auf Grund von Überspannungen und kinetischen Verlusten erzeugt wird, abzuführen und mit flüssigem Wasser als Edukt betrieben zu werden.

Die Elektrolyse im Hochtemperaturelektrolyseur hat das Potential einen besseren Wirkungsgrad zu erreichen. Die Elektrolyse wird dort bei Temperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C mit überhitztem Wasserdampf als Edukt betrieben. Nachteilig an dem Hochtemperaturelektrolyseur ist allerdings, dass der dynamische Betrieb erschwert ist. Die maximal mögliche Heizrate der keramischen Werkstoffe des Hochtemperaturelektrolyseurs von ca. 200 °C/h führt zu einer erheblichen Dauer der An- und Abfahrvorgänge. Dadurch kann überschüssiger Strom nicht sofort zur Elektrolyse verwendet und gespeichert werden. Alternativ zum Abkühlen und Aufheizen des Hochtemperaturelektrolyseurs kann dieser auch fortwährend geheizt werden, insbesondere elektrisch. Dabei wird aber nicht unerheblich Energie verbraucht, sodass der Gesamtwirkungsgrad deutlich sinkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Anordnung und ein Verfahren zur Hochtemperaturelektrolyse anzugeben, mit denen der Gesamtwirkungsgrad eines Hochtemperaturelektrolyseurs und einer chemischen Synthese, insbesondere von Kohlenwasserstoffen, verbessert wird.

Die Aufgabe wird hinsichtlich des Verfahrens durch das in Anspruch 1 angegebene Verfahren gelöst. Hinsichtlich der Anordnung wird die Aufgabe durch eine Anordnung mit den Merkmalen von Anspruch 11 gelöst. Die abhängigen Ansprüche betreffen vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperaturelektrolyse wird eine chemische Synthese in einem Reaktor durchgeführt. Mittels der Reaktionswärme der chemischen Synthese im Reaktor wird Wasser zu Wasserdampf erhitzt. Der Wasserdampf wird anschließend in einen Hochtemperaturelektrolyseur geführt. Zusätzlich wird Kohlenstoffdioxid in den Hochtemperaturelektrolyseur und/oder in den Reaktor ge-

führt. Im Hochtemperaturelektrolyseur wird ein erster Gasstrom erzeugt. Wenigstens ein Teil des ersten Gasstroms wird zum Reaktor als Eduktstrom für die chemische Synthese geführt.

Die Anordnung zur Durchführung eines erfindungsgemäßen Verfahrens für die Hochtemperaturelektrolyse umfasst einen Hochtemperaturelektrolyseur und einen Reaktor zur chemischen Synthese und eine Wärmekopplung der beiden. Dem Hochtemperaturelektrolyseur und/oder dem Reaktor wird Kohlenstoffdioxid zugeführt. Im Reaktor wird Wasser mittels der Wärmekopplung mit der chemischen Synthese zu Wasserdampf erhitzt. Der Wasserdampf wird dem Hochtemperaturelektrolyseur als Edukt zugeführt. Im Hochtemperaturelektrolyseur wird ein erster Gasstrom erzeugt. Dieser wird dem Reaktor als Eduktstrom für die chemische Synthese zugeführt.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und der Anordnung wird vorteilhaft erreicht, dass der Hochtemperaturelektrolyseur und der Reaktor thermisch gekoppelt sind. Der Gesamtwirkungsgrad der Hochtemperaturelektrolyse wird dadurch verbessert. Wird Wasserdampf in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt, erfolgt eine Elektrolyse von Wasserdampf zu Wasserstoff und Sauerstoff. Der Wasserstoff wird (mit einem Anteil Restwasserdampf) als erster Gasstrom dem Reaktor zugeführt. Das Kohlenstoffdioxid wird dem Reaktor als Edukt zugeführt. Zusätzliche Wasserstofftanks werden vorteilhaft nicht benötigt. Der entstehende reine Sauerstoff wird in wenigstens einem Tank gespeichert.

Wird Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt, findet dort eine Co-Elektrolyse von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid zu Synthesegas und Sauerstoff statt. Das Synthesegas (mit Restanteilen von Wasserdampf und Kohlendioxid) wird dem Reaktor direkt als erster Gasstrom zugeführt. Es werden daher keine weiteren Wasserstoff- oder Kohlenstoffmonoxidquellen benötigt.

Das Führen von Kohlenstoffdioxid zum Reaktor und zum Hochtemperaturelekrolyseur erfolgt in unterschiedlichen Verhältnissen des Kohlenstoffdioxids. Vorteilhaft sind der Hochtemperaturelektrolyseur und der Reaktor stofflich gekoppelt. Der entstehende reine Sauerstoff wird in wenigstens einem Tank gespeichert.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als Reaktor ein Rohrbündelreaktor verwendet. Hierdurch wird ein sehr guter Wärmeübergang zwischen Wasser und Edukt- beziehungsweise Produktgas des Reaktors erzielt, so dass der Wärmeübergang in einem breiten Temperaturbereich durchführbar ist. Weiterhin ist dieses Reaktordesign sehr kompakt, sodass der Platzbedarf gering ist.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als chemische Synthese eine Methanisierung durchgeführt. Das Synthesegas, welches im Hochtemperaturelektrolyseur erzeugt wurde, wird somit direkt als Eduktgas für die Methanisierung verwendet. Zusätzliche Tanks, insbesondere für Kohlenstoffmonoxid oder Wasserstoff, werden dann eingespart. Weiterhin wird das in der Methanisierung erzeugte synthetische Erdgas vorteilhaft im Erdgasnetz gespeichert. Die Abwärme der Methansynthese wird weiterhin zum Verdampfen des Wassers zu Wasserdampf verwendet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird als chemische Synthese eine Methanolsynthese durchgeführt. Das in dem Hochtemperaturelektrolyseur erzeugte Synthesegas wird vorteilhaft als Eduktgas für die Methanolherstellung verwendet. Die Größe der Tanks für Wasserstoff oder Kohlenstoffmonoxid wird somit minimiert. Im Idealfall sind die Tanks nicht nötig und werden eingespart. Die Abwärme der Methanolsynthese wird weiterhin zum Verdampfen des Wassers zu Wasserdampf verwendet.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid,

das in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid, das in den Reaktor geführt wird, derart gewählt, dass obere Grenzwerte für den Kohlenstoffdioxid-, Kohlenstoffmonoxid- und Wasserstoffgehalt des mittels der Methanisierung erzeugten synthetischen Erdgases möglichst unterschritten werden. Vorteilhaft wird das so hergestellte synthetische Erdgas ohne zusätzliche Reinigungen in das bestehende Erdgasnetz eingespeist, da die landesspezifischen Erdgasspezifikationen des Ergasnetzes eingehalten werden. Weiterhin werden vorteilhaft weitere Kennzahlen und Stoffdaten, insbesondere der Wobbe-Index und die relative Dichte des Gases, beeinflusst.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid, das in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid, das in den Reaktor geführt wird, derart gewählt, dass die Ausbeute des Methanols maximal wird.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid, welches in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid, welches in den Reaktor geführt wird derart gewählt, dass mittels der Reaktionswärme genau die Menge Wasserdampf erzeugt wird, die der Hochtemperaturelektrolyseur zur Elektrolyse benötigt. Vorteilhaft verbessert sich dadurch der Gesamtwirkungsgrad der Hochtemperaturelektrolyse. Es wird keine zusätzliche Beheizung des Wasserdampfes benötigt und es fällt auch keine unnötige Abwärme an.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung erhitzt der erste Gasstrom den Wasserdampf und/oder das Wasser vor Eintritt in den Hochtemperaturelektrolyseur in einem ersten Wärmetauscher und/oder eine Heizung erhitzt den Wasserdampf. Der Hochtemperaturelektrolyseur wird bei Temperaturen zwischen 650 °C und 1000 °C betrieben. Die Wärmerückgewinnung im ersten Wärmetauscher führt zu einem verbesserten Gesamtwirkungsgrad.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung erhitzt der erste Gasstrom das Kohlenstoffdioxid in dem ersten Wärmetauscher. Dadurch wird vorteilhaft erreicht, dass das Kohlenstoffdioxid bereits vorgeheizt wurde, sodass eine Wärmesenke in dem Hochtemperaturelektrolyseur und eine damit verbundene veränderte Zusammensetzung des Synthesegases vermieden werden. Weiterhin wird Wärme des Prozesses zurück gewonnen, sodass der Gesamtwirkungsgrad verbessert wird.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird ein Anteil des ersten Gasstroms in den Hochtemperaturelektrolyseur zurückgeführt. Dies verbessert die Lebensdauer der typischerweise Nickel enthaltenden Wasserstoff-Elektrode.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung wird dem Hochtemperaturelektrolyseur ein Luftstrom zugeführt. Der Luftstrom wird beheizt und/oder in einem zweiten Wärmetauscher erhitzt bevor er dem Hochtemperaturelektrolyseur zugeführt wird.

Der Hochtemperaturelektrolyseur umfasst eine Elektrolysemembran, durch die Sauerstoffionen permeieren, so dass ein Sauerstoffstrom entsteht. Durch Zugabe des Luftstroms verlässt mit Sauerstoff angereicherte Luft als zweiter Gasstrom den Hochtemperaturelektrolyseur und wird in die Umgebung abgegeben. Die Zugabe des Luftstroms dient vorteilhaft einer weiteren thermischen Regulierung des Hochtemperaturelektrolyseurs. Weiterhin vermindert die Zugabe von Luft die Korrosion metallischer Bauteile.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung umfasst der Rohrbündelreaktor eine Außenhülle mit Zwischenraum, wobei der Zwischenraum mit Wasser gefüllt ist. In diesem Zwischenraum wird wenigstens eine Gasleitung geführt, durch die ein dritter Gasstrom aus Produkten

der chemischen Synthese strömt und das Wasser erhitzt. Das Wasser wird vorteilhaft zunächst dem Zwischenraum zwischen der Außenhülle und der Hülle des Rohrbündelreaktors zugeführt und dort vorgewärmt. Das flüssige und/oder gasförmige Wasser wird dann in das Innere des Rohrbündelreaktors geleitet. Wird der Wasserdurchfluss in der Weise erhöht, dass es zu einem Aufstauen von flüssigem Wasser im Zwischenraum kommt, führt das zu einer zusätzlichen Kühlung des Innenbehälters. Je höher der Wasserstand im Zwischenraum ist, desto höher ist die Kühlleistung. Der Wasserdurchfluss kann weiterhin so erhöht werden, dass flüssiges Wasser in den Behälter gelangt. Dies führt zu einer zusätzlich erhöhten Kühlung. Das Wasser wird am oberen und/oder unteren Rand des Außenbehälters zugeführt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung und Weiterbildung der Erfindung findet sich wenigstens ein Wärmetauscher zwischen der Hochtemperaturelektrolyse und dem Reaktor. Dies führt zu einer guten Wärmeintegration und somit zu einem verbesserten Gesamtwirkungsgrad der Hochtemperaturelektrolyse.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels unter Bezugnahme auf die Zeichnung noch weiter erläutert.

Figur 1 zeigt ein Fließbild für eine Hochtemperaturelektrolyse;

Figur 2 zeigt schematisch den Aufbau des Rohrbündelreaktors.

Die in Figur 1 dargestellte Anordnung gemäß einem Ausführungsbeispiel umfasst einen Rohrbündelreaktor 1, einen Hochtemperaturelektrolyseur 2, einen ersten Wärmetauscher 3 und einen zweiten Wärmetauscher 11. Im Rohrbündelreaktor 1 wird als chemische Synthese eine Methanisierung durchgeführt. In der Methanisierung wird Synthesegas zu Methan und Wasser umgewandelt. Das Produktgas 18 umfasst demnach Methan (synthetisches Erdgas) und Wasser. Die Abwärme der exothermen Syn-

these wird zum Erwärmen eines Wasserstroms 4 zu einem Wasserdampfstrom 5 verwendet. Der so erzeugte Wasserdampfstrom 5 wird mit einem ersten Kohlenstoffdioxidstrom 8 vermischt und dem ersten Wärmetauscher 3 zugeführt. Dort wird der Wasserdampf- und Kohlendioxidstrom weiter erhitzt und als überhitzter Wasserdampf- und Kohlenstoffdioxidstrom 7 dem Hochtemperaturelektrolyseur 2 zugeführt. In der Elektrolyse entsteht Synthesegas 6 und Sauerstoff. Das Synthesegas 6 umfasst überwiegend Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, aber auch geringe Restanteile von Wasserdampf und Kohlenstoffdioxid. Das Synthesegas 6 wird dem ersten Wärmetauscher 3 zugeführt. Dort dient es der Erwärmung des Wasserdampfstroms 5 und ersten Kohlenstoffdioxidstroms 8. Das Synthesegas 6 wird dem Rohrbündelreaktor 1 dann als Eduktstrom zugeführt. Weiterhin wird ein zweiter Kohlenstoffdioxidstrom 9 dem Rohrbündelreaktor 1 direkt zugeführt. Die beiden Kohlenstoffdioxidströme 8, 9 werden aus demselben Kohlenstoffdioxidtank 21 gespeist.

Der Hochtemperaturelektrolyseur 2 wird zusätzlich mit einem Luftstrom 13 gespült. Der in der Elektrolyse entstehende Sauerstoff kann die keramische Elektrolysemembran 12 in Ionenform passieren und verlässt den Hochtemperaturelektrolyseur 2 als sauerstoffreicher Gasstrom 14. Der Luftstrom 13 wird in dem zweiten Wärmetauscher 11 mit dem sauerstoffreichen Gasstrom 14 vorgewärmt.

Ein Teil des in der Elektrolyse entstehenden Synthesegases 6 wird dem ersten Wärmetauscher 3 über eine Rückführungsleitung 10 zugeführt. Dies verhindert eine Oxidation der Nickel enthaltenden Wasserstoff-Elektrode.

Die thermische Integration der Erzeugung von Wasserdampf aus Wasser durch die Methanisierung in dem Rohrbündelreaktor 1 erhöht den Wirkungsgrad deutlich. Diese thermische Integration wird durch das Einstellen des Verhältnisses des ersten Kohlenstoffdioxidstroms 8 zu dem zweiten Kohlenstoffdioxidstrom 9 weiter optimiert. Auch die Qualität des in der Methanisierung erzeugten Produktgases 18 lässt sich durch die Ein-

stellung dieses Verhältnisses beeinflussen. Das alleinige Zuführen von Kohlenstoffdioxid über den ersten Kohlenstoffdioxidstrom 8 zum Hochtemperaturelektrolyseur 2 stellt einen ersten Grenzfall dieses Verhältnisses dar. Im zweiten Grenzfall wird Kohlenstoffdioxid ausschließlich über den zweiten Kohlenstoffdioxidstrom 9 dem Rohrbündelreaktor 1 zugeführt.

Ein ideales Verhältnis ergibt sich, wenn im Rohrbündelreaktor 1 genauso viel Wasserdampf erzeugt wird, wie für die Elektrolyse im Hochtemperaturelektrolyseur 2 benötigt wird. Der Wasserdampfstrom 5 wird demnach über das Verhältnis der Kohlenstoffdioxidströme 8 und 9 eingestellt. Dies ist möglich, da die Wärmefreisetzung im Rohrbündelreaktor 1 sinkt, wenn der zweite Kohlenstoffdioxidstrom 9 kalt ist und dem Rohrbündelreaktor 1 zugeführt wird. In dieser Weise wird weniger Wasserdampf erzeugt. Bei konstanten Betriebsbedingungen wird ein definiertes Verhältnis der Kohlenstoffdioxidströme gewählt.

Auch die Zusammensetzung des Produktgases 18 wird über das Verhältnis der Kohlenstoffdioxidströme 8, 9 in der Weise verbessert, dass der Methananteil steigt. Die Methanisierung von Kohlenstoffmonoxid aus dem Synthesegas hat eine andere Gaszusammensetzung des synthetischen Erdgases zur Folge als das Zuführen von Kohlenstoffdioxid direkt zur Methanisierung. Bei konstanten Betriebsbedingungen wird ein definiertes Verhältnis (Kohlenstoffdioxid Hochtemperaturelektrolyseur zu Kohlenstoffdioxid Rohrbündelreaktor) so gewählt, dass der Anteil des Methans maximal ist.

Figur 2 zeigt einen Rohrbündelreaktor 1, welcher eine Innenhülle 19, eine Außenhülle 15 und einen Zwischenraum 16 umfasst. In der Innenhülle 19 befinden sich Reaktorrohre 20. Diese sind mit Katalysator in Form eines Festbetts gefüllt. Die Reaktorrohre 20 können alternativ an der Innenseite mit Katalysator beschichtet sein oder mit einer Katalysatorsuspension gefüllt werden. Die Außenseite der Reaktorrohre 20 und die Gasleitung 17 wird mit Rippen versehen. Dadurch verbessert sich der Wärmeübergang. Alternativ umfasst die Außen-

seite der Reaktorrohre 20 und/oder die Gasleitung 17 Noppen oder Finnen. Die Reaktorrohre 20 werden wärmekompensiert moniert, so dass durch geeignete Zwischenelemente, beispielsweise Schläuche und flexible Metallkompensatoren, die thermische Ausdehnung der Reaktorrohre 20 ausgeglichen wird. Das produzierte Erdgas wird aus den Reaktorrohren 20 in einem Produktgassammler gesammelt. Im Zwischenraum befindet sich wenigstens eine Zwischenraumgasleitung 17, durch welche das Produktgas 18 den Rohrbündelreaktor 1 über den Produktgassammler verlässt. Innerhalb der Innenhülle 19 strömen das Wasser und/oder der Wasserdampf im Gegenstrom zum Wasser und/oder Wasserdampf im Zwischenraum 16.

Das in dem Hochtemperaturelektrolyseur 2 erzeugte Synthesegas 6 wird mit dem zweiten Kohlenstoffdioxidstrom 9 vermischt und dem Rohrbündelreaktor 1 zugeführt. Dort wird der Gasstrom auf die Reaktorrohre 20 verteilt. In den Reaktorrohren 20 erfolgt die Umsetzung von Synthesegas 6 zu Produktgas 18, das Methan und Wasser umfasst, mittels der Methanisierung. Die Abwärme, die während der Methanisierung entsteht, wird direkt dazu verwendet, Wasser zu Wasserdampf zu erhitzen.

Das Wasser wird zunächst dem Zwischenraum 16 als Wasserstrom 4 zugeführt. Hier wird es mittels des erzeugten Produktgases 18 in der Zwischenraumgasleitung 17 vorgeheizt. Kondensiert das Wasser aus dem Produktgas 18 in der Zwischenraumgasleitung 17, so ist die Vorheizung durch die frei werdende Kondensationswärme besonders effektiv. Das Wasser strömt nun als Wasser und als Wasserdampf in die Innenhülle 19 des Rohrbündelreaktors 1. Dort wird das Wasser weiter erhitzt. Einbauten in der Innenhülle 19 verteilen das Wasser und den Wasserdampf gleichmäßig. Alternativ erfolgt die Verteilung mittels einer Füllköperschüttung in der Innenhülle 19. Der dabei entstehende Wasserdampf verlässt den Rohrbündelreaktor 1 als Wasserdampfstrom 5.

Die Temperatur des Rohrbündelreaktors 1 kann über den Wasserstrom 4 eingestellt werden. Wird der Wasserstrom 4 so hoch

gewählt, dass es zu einem Aufstauen von flüssigem Wasser im Zwischenraum 16 kommt, kühlt dieses Wasser die Innenhülle 19 und die Reaktorrohre 20. Wird der Wasserstrom 4 so hoch gewählt, dass flüssiges Wasser in die Innenhülle 19 gelangt, verdampft Wasser in der Innenhülle 19, was die Kühlung der Reaktorrohre 20 zusätzlich erhöht.

Eine weitere Möglichkeit, die Temperatur im Rohrbündelreaktor 1 zu beeinflussen, besteht in der Wahl des Betriebsdrucks. Bei steigendem Druck steigt die Siedetemperatur des Wassers. Dadurch steigt das Temperaturniveau im gesamten Rohrbündelreaktor 1.

Die Temperatur des Rohrbündelreaktors 1 kann alternativ über eine Rückführung des kalten Produkgases 18 zum Reaktoreingang beeinflusst werden.

Weiterhin kann die Temperatur im Rohrbündelreaktor 1 beeinflusst werden, indem flüssiges Wasser dem Zwischenraum 16 oberhalb der Zugabe des Wasserstroms 4 zum Rohrbündelreaktor 1 entnommen wird. Dieses flüssige Wasser wird mit den Wasserstrom 4 gemischt und dem Rohrbündelreaktor 1 wiederum zugeführt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Hochtemperaturelektrolyse mit folgenden Schritten:
- Durchführen einer chemischen Synthese in einem Reaktor,
- Erhitzen von Wasser (4) zu Wasserdampf (5) mittels der Reaktionswärme der chemischen Synthese im Reaktor,
- Führen des Wasserdampfs (5) in einen Hochtemperaturelektrolyseur (2),
- Führen von Kohlenstoffdioxid (8,9) in den Hochtemperaturelektrolyseur und/oder Reaktor,
- Erzeugen eines ersten Gasstroms im Hochtemperaturelektrolyseur (2),
- Führen wenigstens eines Teils des ersten Gasstroms (6) zum Reaktor als Eduktstrom für die chemische Synthese.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei als Reaktor ein Rohrbündelreaktor (1) verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei als chemische Synthese eine Methanisierung oder eine Methanolsynthese durchgeführt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid (8), welches in den Hochtemperaturelektrolyseur (2) geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid (9), welches in den Reaktor geführt wird, derart gewählt wird, dass bei der Methanisierung der Methananteil maximiert wird und/oder obere Grenzwerte der Anteile von Wasserstoff, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid unterschritten werden.

5. Verfahren nach Anspruch 3, wobei das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid (8), welches in den Hochtemperaturelektrolyseur (2) geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid (9), welches in den Reaktor geführt wird, derart gewählt wird, dass bei der Methanolsynthese die Ausbeute an Methanol maximal wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, wobei das Verhältnis von Kohlenstoffdioxid (8), welches in den Hochtemperaturelektrolyseur geführt wird, zu Kohlenstoffdioxid (9), welches in den Reaktor geführt wird, derart gewählt wird, dass mittels der Reaktionswärme die Menge Wasserdampf (5) erzeugt wird, die der Hochtemperaturelektrolyseur (2) zur Elektrolyse benötigt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, wobei der erste Gasstrom den Wasserdampf (5) und/oder das Wasser vor Eintritt in den Hochtemperaturelektrolyseur (2) in einem ersten Wärmetauscher erhitzt und/oder der Wasserdampf (5) und/oder das Wasser beheizt wird.

8. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, bei dem der erste Gasstrom das Kohlenstoffdioxid (8) in dem ersten Wärmetauscher (3) erhitzt.

9. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei ein Anteil des ersten Gasstroms in den Hochtemperaturelektrolyseur (2) zurückgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei dem Hochtemperaturelektrolyseur (2) ein Luftstrom (13) zugeführt wird, wobei der Luftstrom (13) zuvor beheizt und/oder in einem zweiten Wärmetauscher (11) mit einem zweiten Gasstrom (14) aus dem Hochtemperaturelektrolyseur (2) erhitzt wird.

11. Anordnung zur Durchführung eines Verfahrens gemäß einem der vorangegangenen Ansprüche zur Hochtemperaturelektrolyse
- mit einem Hochtemperaturelektrolyseur (2) und
- mit einem Reaktor zur chemischen Synthese und Wärmekopplung, derart ausgestaltet, dass
- dem Hochtemperaturelektrolyseur (2) und/oder dem Reaktor Kohlenstoffdioxid (8,9) zugeführt wird,
- Wasser (4) im Reaktor mittels der Wärmekopplung zu Wasserdampf (5) erhitzt wird,

- der Wasserdampf (5) dem Hochtemperaturelektrolyseur (2) als Edukt zugeführt wird,
- ein erster Gasstrom erzeugt wird, welcher dem Reaktor als Eduktgasstrom zugeführt wird.

12. Anordnung nach Anspruch 11, wobei der Reaktor ein Rohrbündelreaktor (1) ist.

13. Anordnung nach Anspruch 12, bei der der Rohrbündelreaktor (1) eine Außenhülle (15) mit Zwischenraum (16) umfasst, wobei der Zwischenraum (16) mit Wasser (4) gefüllt ist und wenigstens eine Gasleitung (17) aufweist, durch die ein dritter Gasstrom aus Produkten der chemischen Synthese strömt und das Wasser (4) erhitzt.

14. Anordnung nach Anspruch 12 oder 13, wobei die Reaktorrohre (20) mit Katalysator gefüllt und/oder auf der Innenseite mit Katalysator beschichtet sind.

15. Anordnung nach einem der Ansprüche 11 bis 14 mit wenigstens einem Wärmetauscher (3, 11) zwischen Hochtemperaturelektrolyseur (2) und Reaktor.

FIG 1

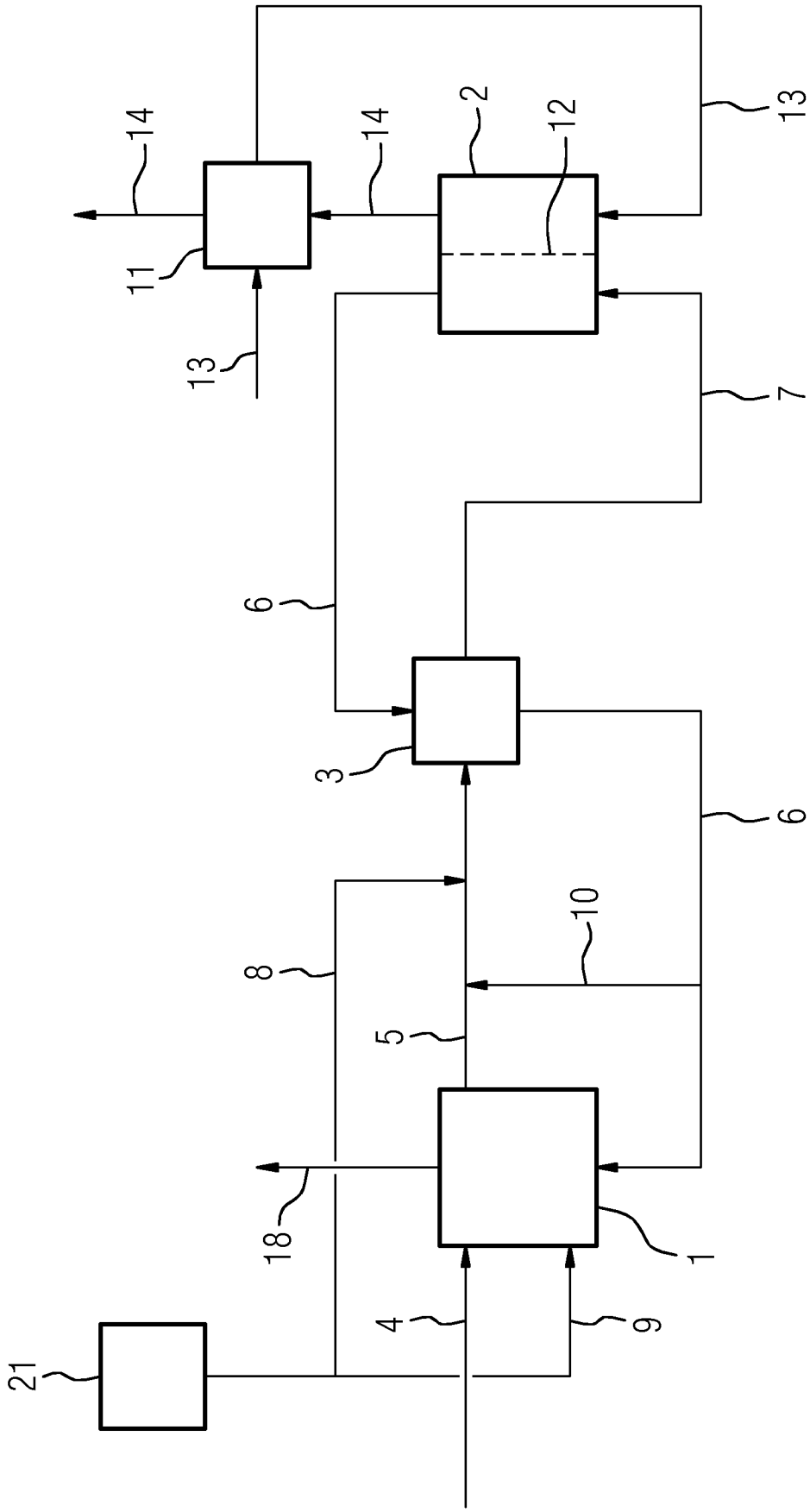
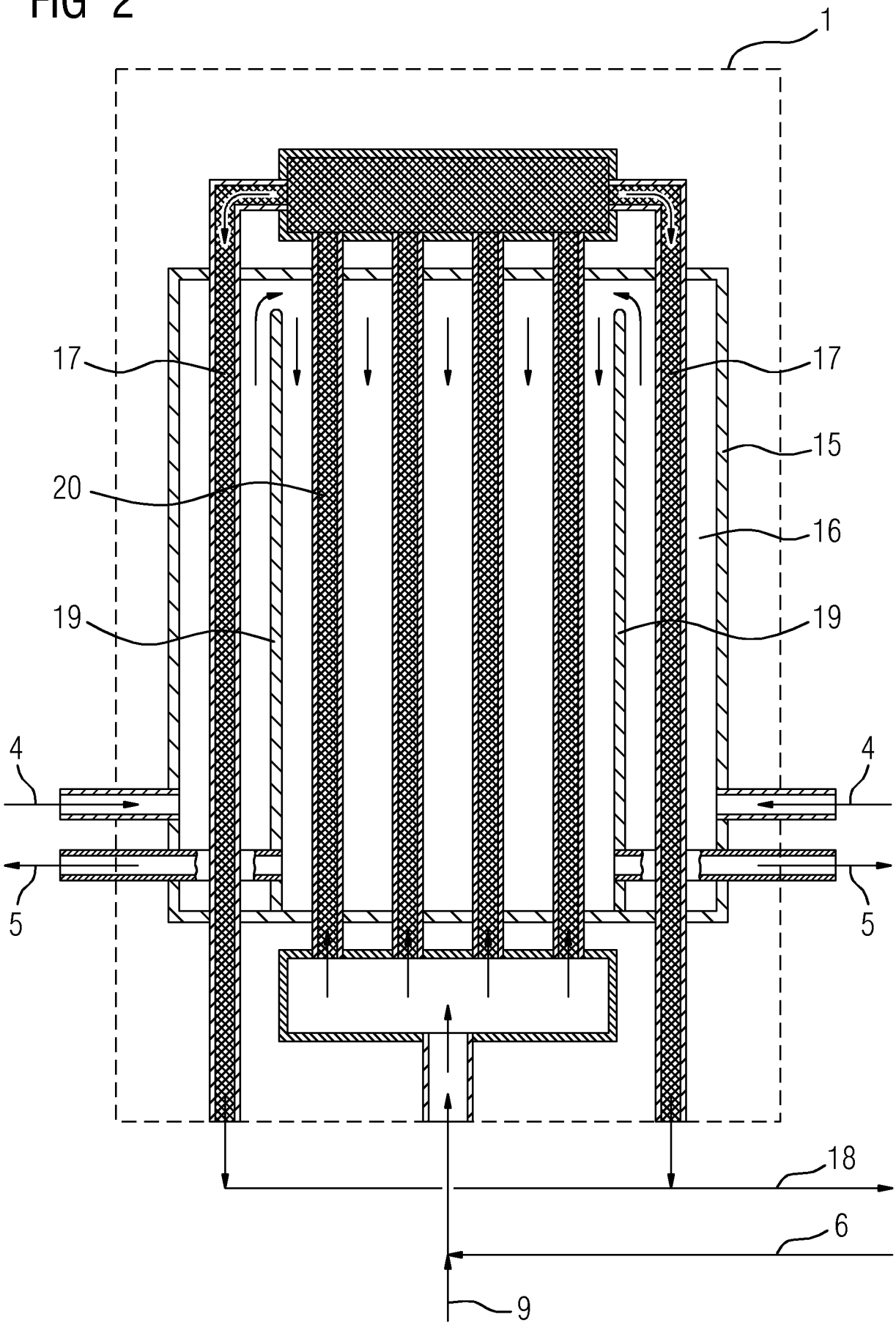


FIG 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/058069

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C25B15/08 C07C1/04 C25B1/00 C25B1/04
ADD. B01J19/18 B01J19/24

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)
C25B B01J C07C

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 2004/191595 A1 (MCELROY JAMES FREDERICK [US] ET AL) 30 September 2004 (2004-09-30)	1,3-11, 15
Y	claims 1-3,5,12,15,18-21,25-29,34,35,40-42 paragraphs [0005] - [0009], [0018], [0020], [0032], [0035], [0036], [0046], [0047], [0049] - [0051]	2,12-14
X	US 2009/235587 A1 (HAWKES GRANT L [US] ET AL) 24 September 2009 (2009-09-24)	1,3-11, 15
Y	claims 1,5-7,9,20,22 paragraphs [0004], [0006], [0007], [0019] - [0021], [0027], [0031], [0032], [0036]	2,12-14

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] 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	Date of mailing of the international search report
24 June 2013	02/07/2013

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Perednis, Dainius

4

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GRAVES C ET AL: "Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO2 and H2O with renewable or nuclear energy", RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, ELSEVIERS SCIENCE, NEW YORK, NY, US, vol. 15, no. 1, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 1-23, XP027480747, ISSN: 1364-0321, DOI: 10.1016/J.RSER.2010.07.014 [retrieved on 2010-08-14]	1,3-11, 15
Y	abstract figures 3,6 page 12, left-hand column, paragraph 5 page 13, right-hand column, paragraph 5 - page 14, left-hand column, paragraph 6 page 15, left-hand column, paragraph 3 - right-hand column, paragraph 2	2,12-14

X	JOHN B. HANSEN ET AL: "Production of Sustainable Fuels by Means of Solid Oxide Electrolysis", ECS TRANSACTIONS - SOLID OXIDE FUEL CELLS 12, SOFC XII, vol. 35, no. 1, 1 January 2011 (2011-01-01), pages 2941-2948, XP055067864, ISSN: 1938-5862, DOI: 10.1149/1.3570293 ISBN: 978-1-60768-236-3	1,3-11, 15
Y	figures 3,4 table I page 2941, paragraph 2 - page 2942, paragraph 4 page 2944, paragraph 2 - page 2946, paragraph 3	2,12-14

Y	DE 197 23 322 A1 (BAYER AG [DE]) 10 December 1998 (1998-12-10) claims 1,2,14 figures 1,7-9 examples 1,2 column 1, lines 40-52 column 2, lines 37-39 column 3, lines 23-24	2,12-14

Y	WO 2011/076315 A2 (SOLAR FUEL GMBH [DE]; ZUBERBUEHLER ULRICH [DE]; STUERMER BERND [DE]; F) 30 June 2011 (2011-06-30) claim 1 page 16, paragraph 4	2,12-14

4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/058069

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2004191595 A1	30-09-2004	US 2004191595 A1	30-09-2004
		US 2004191598 A1	30-09-2004
		US 2006204798 A1	14-09-2006
		WO 2004086537 A2	07-10-2004
US 2009235587 A1	24-09-2009	NONE	
DE 19723322 A1	10-12-1998	DE 19723322 A1	10-12-1998
		WO 9855216 A1	10-12-1998
WO 2011076315 A2	30-06-2011	AU 2010335627 A1	26-07-2012
		CA 2785297 A1	30-06-2011
		CN 102762521 A	31-10-2012
		DE 102009059310 A1	30-06-2011
		EP 2516358 A2	31-10-2012
		JP 2013515684 A	09-05-2013
		US 2013041051 A1	14-02-2013
		WO 2011076315 A2	30-06-2011

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/058069

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C25B15/08 C07C1/04 C25B1/00 C25B1/04
ADD. B01J19/18 B01J19/24

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C25B B01J C07C

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 2004/191595 A1 (MCELROY JAMES FREDERICK [US] ET AL) 30. September 2004 (2004-09-30)	1,3-11, 15
Y	Ansprüche 1-3,5,12,15,18-21,25-29,34,35,40-42 Absätze [0005] - [0009], [0018], [0020], [0032], [0035], [0036], [0046], [0047], [0049] - [0051]	2,12-14

X	US 2009/235587 A1 (HAWKES GRANT L [US] ET AL) 24. September 2009 (2009-09-24)	1,3-11, 15
Y	Ansprüche 1,5-7,9,20,22 Absätze [0004], [0006], [0007], [0019] - [0021], [0027], [0031], [0032], [0036]	2,12-14

	-/--	

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Juni 2013	02/07/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Perednis, Dainius

4

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GRAVES C ET AL: "Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO2 and H2O with renewable or nuclear energy", RENEWABLE AND SUSTAINABLE ENERGY REVIEWS, ELSEVIERS SCIENCE, NEW YORK, NY, US, Bd. 15, Nr. 1, 1. Januar 2011 (2011-01-01) , Seiten 1-23, XP027480747, ISSN: 1364-0321, DOI: 10.1016/J.RSER.2010.07.014 [gefunden am 2010-08-14]	1,3-11, 15
Y	Zusammenfassung Abbildungen 3,6 Seite 12, linke Spalte, Absatz 5 Seite 13, rechte Spalte, Absatz 5 - Seite 14, linke Spalte, Absatz 6 Seite 15, linke Spalte, Absatz 3 - rechte Spalte, Absatz 2	2,12-14

X	JOHN B. HANSEN ET AL: "Production of Sustainable Fuels by Means of Solid Oxide Electrolysis", ECS TRANSACTIONS - SOLID OXIDE FUEL CELLS 12, SOFC XII, Bd. 35, Nr. 1, 1. Januar 2011 (2011-01-01) , Seiten 2941-2948, XP055067864, ISSN: 1938-5862, DOI: 10.1149/1.3570293 ISBN: 978-1-60768-236-3	1,3-11, 15
Y	Abbildungen 3,4 Tabelle I Seite 2941, Absatz 2 - Seite 2942, Absatz 4 Seite 2944, Absatz 2 - Seite 2946, Absatz 3	2,12-14

Y	DE 197 23 322 A1 (BAYER AG [DE]) 10. Dezember 1998 (1998-12-10) Ansprüche 1,2,14 Abbildungen 1,7-9 Beispiele 1,2 Spalte 1, Zeilen 40-52 Spalte 2, Zeilen 37-39 Spalte 3, Zeilen 23-24	2,12-14

Y	WO 2011/076315 A2 (SOLAR FUEL GMBH [DE]; ZUBERBUEHLER ULRICH [DE]; STUERMER BERND [DE]; F) 30. Juni 2011 (2011-06-30) Anspruch 1 Seite 16, Absatz 4	2,12-14

4

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/058069

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2004191595 A1	30-09-2004	US 2004191595 A1	30-09-2004
		US 2004191598 A1	30-09-2004
		US 2006204798 A1	14-09-2006
		WO 2004086537 A2	07-10-2004
US 2009235587 A1	24-09-2009	KEINE	
DE 19723322 A1	10-12-1998	DE 19723322 A1	10-12-1998
		WO 9855216 A1	10-12-1998
WO 2011076315 A2	30-06-2011	AU 2010335627 A1	26-07-2012
		CA 2785297 A1	30-06-2011
		CN 102762521 A	31-10-2012
		DE 102009059310 A1	30-06-2011
		EP 2516358 A2	31-10-2012
		JP 2013515684 A	09-05-2013
		US 2013041051 A1	14-02-2013
		WO 2011076315 A2	30-06-2011