

(12) **Österreichische Patentanmeldung**

(21) Anmeldenummer: A 50645/2023 (51) Int. Cl.: **H01M 8/0425** (2016.01)
(22) Anmeldetag: 11.08.2023 **H01M 8/04302** (2016.01)
(43) Veröffentlicht am: 15.08.2024 **H01M 8/0612** (2016.01)
H01M 8/12 (2006.01)

(56) Entgegenhaltungen:
WO 2023081952 A2
WO 2021155417 A1
US 2012012782 A1

(71) Patentanmelder:
AVL List GmbH
8020 Graz (AT)

(72) Erfinder:
Pandya Bhargav PhD
8020 Graz (AT)
Neubauer Raphael Dr.
8042 Graz (AT)

(74) Vertreter:
Gamper Bettina Dr.techn.
8020 Graz (AT)

(54) **Brennstoffzellensystem mit Starterreformervorrichtung und Verfahren zum Starten des Brennstoffzellensystems**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) mit einer Starter-
Reformervorrichtung (60) und ein Verfahren zum Starten des Hochtemperaturrenntstoffzellensystems
(100). Erfindungsgemäß umfasst das Brennstoffzellensystem (100) eine
Starterreformervorrichtung (60) zur Reformierung des Anodenzufuhrgases in ein Gemisch aus
Wasserdampf und einem Startgas. Die Starterreformervorrichtung (60) ist in einem
Anodenstartabschnitt (26, 61) zur temporären, parallelen Umgehung eines Teilabschnittes des
Anodenzufuhrabschnittes (21, 41) angeordnet, wobei der Anodenstartabschnitt (26, 61) stromaufwärts
von der Hauptreformervorrichtung (40) aus dem Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) abzweigt und
stromaufwärts von dem Anodenabschnitt (12) wieder in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt.

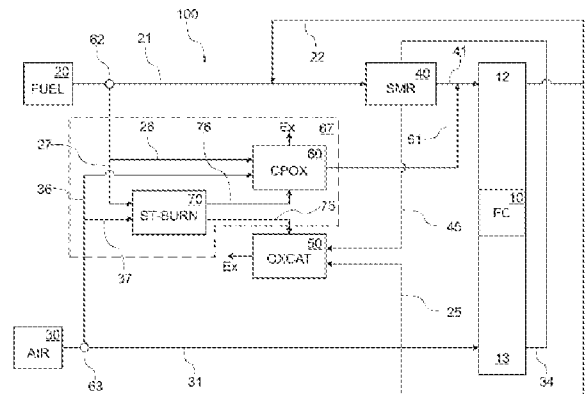


Fig. 1

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) mit einer Starter-Reformervorrichtung (60) und ein Verfahren zum Starten des Hochtemperatur-Brennstoffzellensystems (100). Erfindungsgemäß umfasst das Brennstoffzellensystem (100) eine Startreformervorrichtung (60) zur Reformierung des Anodenzufuhr gases in ein Gemisch aus Wasserdampf und einem Startgas. Die Startreformervorrichtung (60) ist in einem Anodenstartabschnitt (26, 61) zur temporären, parallelen Umgehung eines Teilabschnittes des Anodenzufuhrabschnittes (21, 41) angeordnet, wobei der Anodenstartabschnitt (26, 61) stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung (40) aus dem Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) abzweigt und stromaufwärts von dem Anodenabschnitt (12) wieder in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt.

Fig. 1

Brennstoffzellensystem mit Startreformervorrichtung und Verfahren zum Starten des Brennstoffzellensystems

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem mit einer Startreformervorrichtung und ein Verfahren zum Starten des Hochtemperatur-Brennstoffzellensystems.

Die Erfindung findet vorwiegend Anwendung auf dem Gebiet der Hochtemperatur-Brennstoffzellen, die i.d.R. als Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) ausgeführt sind. Aufgrund ihrer Effizienzvorteile werden SOFC-Brennstoffzellen normalerweise für große, stationäre oder halbstationäre Anwendungen eingesetzt. Solche großtechnischen Anwendungen lassen in der Regel Spielraum für eine höhere Komplexität, Platz und Gewicht eines Anlagenbaus in solchen Hochtemperatur-Brennstoffzellensystemen.

In einer wirtschaftlich und logistisch vorteilhaften Variante verfügen große Hochtemperatur-Brennstoffzellensysteme über einen Dampfreformer, der den Brennstoffzellenstapeln vorgeschaltet ist. Der Prozess der Dampfreformierung von Brennstoffen wie z.B. flüssigem Methanol oder Rohbrennstoffen wie z.B. Erdgas oder Biogas, ermöglicht die Erzeugung von wasserstoffreichem Brennstoffgas direkt am Einsatzort und unmittelbar vor dem Verbrauch. Dadurch kann eine teure Versorgungskette von der Produktion bis zur Speicherung entsprechend großer Mengen an grauem oder blauem Wasserstoff für ein großtechnisches Brennstoffsystem vermieden werden, indem beispielsweise eine leicht verfügbare Versorgungsleitung von Erdgas bereitgestellt wird.

Des Weiteren ist bekannt, dass der Wirkungsgrad von SOFC-Brennstoffzellen gesteigert werden kann, wenn der Gehalt an Methan (CH_4) im Reformatgas, das den Dampfreformer als Einspeiseprodukt für die Brennstoffzellen verlässt, gegenüber dem verbleibenden Gehalt an Kohlenmonoxid (CO) oder Kohlendioxid (CO_2) erhöht werden kann. Zu diesem Zweck ist es bekannt, solche Reformereinrichtungen für den beschriebenen Anwendungsbereich mit einem Methanisierungsreaktor auszustatten. Bei der Methanisierungsreaktion wird Wasserstoff (H_2), der vorzugsweise mit Hilfe eines Wasserdampfreaktionskatalysators abgetrennt wird, mit den restlichen Spezies der Kohlenoxide rekombiniert.

Nachteilhaft an dem umfangreichen herkömmlichen Systemaufbau ist, dass die Peripherie aus solchen Teilsystemen ebenso wie die Hochtemperatur-Brennstoffzellenstapel selbst eine erhebliche Zeitdauer für eine Aufwärm- und Startphase benötigen, bis die jeweiligen Betriebstemperaturen hochgefahren sind und ein Normalbetrieb aufgenommen werden kann. Davor beeinträchtigen jedoch unzureichende Temperaturen in Übergangsphasen eine Funktionalität von Teilsystemen, wie insbesondere die Reaktion der Dampfreformierung oder der Methanisierung, was wiederum zu Folgen wie einem unausgeglichene Wasserhaushalt im System während des Hochfahrens oder gar zu Folgeschäden in Form einer Oxidation oder Kohlenstoffablagerung an Systemkomponenten führt. So kann es ab einer kritischen Grenztemperatur von zum Beispiel circa 400° Celsius im Anodenabschnitt dazu kommen, dass eine unerwünschte Oxidation zur Beschädigung oder sogar zur Delamination von katalytischen Schichten im Anodenabschnitt führen könnte.

Unter anderem sind im Stand der Technik kostenintensiv zu betreibende Systeme bekannt, welche die Speicherung und Zufuhr eines extern erzeugten Schutzgases vorsehen, welches während eines Hochfahrens des Systems in einer Anodenzufuhrleitung zum Schutz vor Oxidationen bei kritischen Übergangstemperaturen eingeleitet wird.

Es ist eine Aufgabe der Erfindung, die voranstehend beschriebenen Nachteile zumindest teilweise zu beheben. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine Technik zu schaffen, welche eine Funktionalität der Reformierung eines Anodenzufuhrsgases während eines Hochfahrens eines Hochtemperatur-Brennstoffzellensystems möglichst schnell bereitstellt. Weitergehend ist es eine Aufgabe der Erfindung, dass eine ausreichende Reformierung eines Anodenzufuhrsgases noch vor dem Erreichen von kritischen Übergangstemperaturen an der Anode eines Brennstoffzellenstapels erzielt wird, so dass eine oxidierende Beschädigung der Anode auch ohne externe Schutzgaszufuhr vermieden wird.

Die voranstehenden Aufgaben werden gelöst durch ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und in dessen Verwendung mit den Schritten aus dem Verfahren des Anspruchs 16. Weitere Merkmale und Details der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, der Beschreibung und den Zeichnungen. Dabei gelten Merkmale und Details, die im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystem beschrieben sind, selbstverständ-

lich auch im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren und jeweils umgekehrt, sodass bezüglich der Offenbarung zu den einzelnen Erfindungsaspekten stets wechselseitig Bezug genommen wird beziehungsweise werden kann.

Erfindungsgemäß ist ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem, vorzugsweise ein SOFC-System als Basis vorgesehen. Das Brennstoffzellensystem umfasst mindestens einen oder i.d.R. eine Vielzahl von eine Brennstoffzellenstapeln mit einem Anodenabschnitt und einem Kathodenabschnitt. Diese Abschnitte stellen eine Fluidverbindung zwischen zugeführten Gasen und den Elektroden der Brennstoffzellen her. Hierzu werden die Gase über einen Anodenzufuhrabschnitt zur Zufuhr eines kohlenwasserstoffhaltigen Anodenzufuhrgases, das auch als Rohbrennstoff wie Erdgas bezeichnet werden kann, und einen Kathodenzufuhrabschnitt zur Zufuhr eines sauerstoffhaltigen Kathodenzufuhrgases, wie Luftsauerstoff aus einer Systemumgebung, zugeführt. Ebenso umfasst das Brennstoffzellensysteme einen Anodenabfuhrabschnitt zur Abfuhr eines Anodenabgases und einen Kathodenabfuhrabschnitt zur Abfuhr eines Kathodenabgases. Ferner ist in dem Anodenzufuhrabschnitt eine Hauptreformervorrichtung angeordnet, zur Reformierung des Anodenzufuhrgases in ein wasserstoffangereichertes Brennstoffgas, also in ein Anodenzufuhrgas, das eine Reformierung entlang dem Kathodenzufuhrabschnitt durchlaufen hat, und das für eine elektrochemische Reaktion in dem Brennstoffzellenstapel geeignet ist.

Insbesondere ist erfindungsgemäß vorgesehen, dass das Brennstoffzellensystem eine Startreformervorrichtung aufweist, zur Reformierung des Anodenzufuhrgases in ein Gemisch aus Wasserdampf und einem Startgas, also in ein fluides, dampfhaltiges Anodenzufuhrgas, das eine alternative Reformierung entlang dem Kathodenzufuhrabschnitt durchlaufen hat, und eine später beschriebene Schutzfunktion vor einer Oxidation der Anodenelektrode durch eine Reduktion einer Atmosphäre der Anodenelektrode in dem Anodenabschnitt aufweist. Dazu ist die Startreformervorrichtung in einem Anodenstartabschnitt zur temporären, parallelen Umgehung eines Teilabschnittes des Anodenzufuhrabschnittes, also einem Bypass, angeordnet. Der Anodenstartabschnitt zweigt stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung aus dem Anodenzufuhrabschnitt ab und führt stromaufwärts von dem Anodenabschnitt wieder in den Anodenzufuhrabschnitt zurück.

Im Sinne der vorstehend definierten Erfindung ist das Startgas ein wasserstoffangereichertes Brennstoffgas, welches durch Reformation aus einem Rohbrennstoff, wie

insbesondere methanhaltigem Erdgas oder Biogas durch eine Reformierungsreaktion erlangt wurde, und die Eigenschaft besitzt, freien Sauerstoff zu binden. Ebenso dient in diesem Kontext eine temporäre parallele Umgehung des Anodenzufuhrabschnittes einem individuell trennbaren und zuführbaren Prozessweg einer Prozessstufe für eine Reformationsreaktion in einer Prozesstrecke des Anodenzufuhrabschnittes während eines Startvorgangs oder Hochfahrens des Systems, um zeitweise, insbesondere frühzeitig eine Schutzfunktion einer Startatmosphäre an der Anode zu realisieren.

Die Erfindung schlägt somit erstmals ein Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem mit zwei unterschiedlichen Reformervorrichtungen zur temporären unterschiedlichen Nutzung vor.

Erfindungswesentlich ist hierbei, dass die Hauptreformervorrichtung und die Startreformervorrichtung zwei baulich getrennte Einheiten und verfahrenstechnisch individuelle Prozessstufen mit trennbaren Prozessstrecken darstellen. Das bildet wiederum die erfindungsgemäße Grundlage für unterschiedliche Spezifikationen zwischen den Reformervorrichtungen, wie deren Typ, Dimensionierung, Art von Wärmetauschern oder Heizelementen und dergleichen, sowie für unterschiedliche resultierende Eigenschaften zwischen den Reformervorrichtungen. Ein wesentlicher Unterschied, der aus der Unterscheidung der Reformervorrichtungen ermöglicht wird, zielt auf unterschiedliche Aufheizzeiten ab, d.h. ab wann dieselben Betriebsbereit sind und verschiedene Wirkungen im Reformatgas erzeugen.

Erfindungsgemäß und entsprechend der Definition der Begriffe, liegt der Fokus der unterschiedlichen Eigenschaften bei der Startreformervorrichtung auf einer möglichst schnellen Erzeugung des Startgases mit der oben beschriebenen Schutzwirkung vor einer Oxidation und der frühzeitigen Bereitstellung einer Startatmosphäre um die Anode während einer Startphase. Im Vergleich hierzu liegt entsprechend der Definition der Begriffe der Fokus der unterschiedlichen Eigenschaften bei der Hauptreformervorrichtung auf einer möglichst effizienten Wasserstoffanreicherung im Reformatgas für eine Hauptzufuhr von Brennstoffgas in einem effizienten Normalbetrieb.

Als ein wesentlicher Vorteil der Erfindung erfüllt das so erzeugte Startgas in der Zuführung zusammen mit dem Wasserdampf die Funktionalität, eine Gasatmosphäre in einem Anodenabschnitt zu reduzieren, und eine Oxidation der Anodenelektrode be-

reits vor und während einem Erreichen eines kritischen Temperaturbereiches, der während des Hochfahrens durchlaufen wird, zu unterbinden.

Als ein weiterer großer Vorteil unterbindet zugleich der Wasserdampf, der ebenfalls während der Reformierung in der Startreformervorrichtung erzeugt und dem Anodenabschnitt zugeführt wird, bereits vor und während einem Erreichen eines kritischen Temperaturbereiches, der während des Hochfahrens durchlaufen wird, eine Ablagerung von Kohlenstoff aus einem im Startgas enthaltenen Kohlenstoffdioxid (CO_2) oder Kohlenstoffmonooxids (CO) auf der Anode oder anderen Teilen der Brennstoffzelle.

Als ein zusätzlicher großer Vorteil, insbesondere mit Blick auf zunehmende lokale Wasserknappheit in betroffenen Regionen, wird es bei geeigneter Ausgestaltung der Startreformervorrichtung ermöglicht, einen ausgeglichenen Wasserhaushalt ohne wesentliche Wasserzufuhr bereits in einer Startphase des Systems zu erzielen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass die Startreformervorrichtung im Normalbetrieb von einem Prozessstrom in dem Anodenzufuhrabschnitt abgeschnitten ist. Somit entsteht im Normalbetrieb kein Druckverlust durch eine Serienschaltung oder ähnliches.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann die Startreformervorrichtung vom Typ eines CPOX-Reformers sein, mit einem Katalysator und mit einer Heizvorrichtung zum Einleiten einer exothermen Reaktion unter katalytischer partieller Oxidation des Anodenzufuhrgases. Dieser Reformertyp kann aufgrund der exothermen Reaktion besonders schnell auf einer geeignete Betriebstemperatur zur Erzeugung des Startgases gebracht werden, insbesondere im Vergleich zu einer endothermen Reformierungsreaktion in einem Dampfreformer für den Normalbetrieb. Dazu liegt ein Wasserhaushalt des CPOX-Reformers im Vergleich zu einem Dampfreformer näher an der Stöchiometrie der Fischer-Tropsch Synthese, was den Wasserbedarf in der Startphase erheblich reduziert.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung eine Kapazität der Startreformervorrichtung zur Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigem Anodenzufuhrgas zu wasserstoffangereichertem Anodenzufuhrgas kleiner dimensioniert sein als die Kapazität der Hauptreformervorrichtung. Durch die kleinere Dimensionierung erreicht

die Startreformervorrichtung schneller eine geeignete Betriebstemperatur zur Erzeugung des Startgases.

Gemäß einem weiterführenden Aspekt der Erfindung kann die Kapazität der Startreformervorrichtung zur Reformierung des Anodenzufuhrgases kleiner dimensioniert sein als eine Kapazität, die in einem Normalbetrieb, insbesondere nach einem Startbetrieb, der Brennstoffzellenvorrichtung erforderlich ist. Somit kann die Startreformervorrichtung besonders klein und entsprechend schnell thermisch aktivierbar gestaltet werden, da sie im Normalbetrieb nicht genutzt wird.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann das Brennstoffzellensystem ein Anodenzufuhrventil aufweisen, das zumindest zwischen dem Anodenzufuhrabschnitt und dem Anodenstartabschnitt angeordnet ist, zur Freigabe oder Sperrung einer Zufuhr von Anodenzufuhrgas zu der Startreformervorrichtung. Somit kann temporär während einer Startphase oder einem Normalbetrieb unterschiedliche Prozesswege in einer Prozessstrecke des Anodenzufuhrgases selektiv geschaltet werden. Alternativ können auch regelbare Mischeinstellungen von Teilströmen durch das Wegeventil realisiert werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann das Brennstoffzellensystem ein Kathodenzufuhrventil aufweisen, das zumindest zwischen dem Kathodenzufuhrabschnitt und einem mit der Startreformervorrichtung verbundenen Startreformer-Zufuhrabschnitt angeordnet ist, zur Freigabe oder Sperrung einer Zufuhr von Kathodenzufuhrgas zu der Startreformervorrichtung. Somit können temporär während einer Startphase oder einem Normalbetrieb unterschiedliche Strömungswege des Kathodenzufuhrgases selektiv geschaltet werden. Alternativ können auch regelbare Mischeinstellungen von Teilströmen durch das Wegeventil realisiert werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann der Anodenstartabschnitt stromabwärts von der Hauptreformervorrichtung in den Anodenzufuhrabschnitt zurückführen. Somit wird ein Bypass zu der Hauptreformervorrichtung gebildet.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann der Anodenstartabschnitt stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung in den Anodenzufuhrabschnitt zurückführen. In dieser Ausgestaltung können auch Bestandteile der Hauptreformervorrichtung in einer Startphase von der Schutzwirkung des durchgeleiteten Startgases profitieren.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann das Brennstoffzellensystem eine Startbrennervorrichtung zur Erzeugung von Wärme aufweisen, wobei die Startbrennervorrichtung mit dem Anodenzufuhrabschnitt und mit dem Kathodenzufuhrabschnitt verbunden ist. Somit kann in der Startphase zusätzlich Wärme zur Aufheizung des Brennstoffzellensystems erzeugt werden

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann die Startreformervorrichtung mit einem Wärmezufuhrabschnitt zur Zufuhr von Wärme eines Brennerabgases aus der Startbrennervorrichtung verbunden sein. Somit kann die Startreformervorrichtung noch schneller auf Betriebstemperatur gebracht und die Schutzwirkung des Startgases noch früher bereitgestellt werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann das Brennstoffzellensystem einen Oxidationskatalysatorvorrichtung, die mit dem Anodenabfuhrabschnitt und/oder dem Kathodenabfuhrabschnitt verbunden sein, zur Oxidation des Anodenabgases und/oder des Kathodenabgases. Somit können Anforderungen an eine Abgasnachbehandlung erfüllt werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann die Oxidationskatalysatorvorrichtung mit einem Wärmezufuhrabschnitt zur Zufuhr von Wärme eines Brennerabgases aus der Startbrennervorrichtung verbunden sein. Somit kann die Oxidationskatalysatorvorrichtung schneller auf Betriebstemperatur gebracht werden, um die Abgasnachbehandlung früher bereitzustellen.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann der Wärmezufuhrabschnitt zu der Startreformervorrichtung und der Wärmezufuhrabschnitt zu der Oxidationskatalysatorvorrichtung parallel mit der Startbrennervorrichtung verbunden sind, für eine parallele Zufuhr von Wärme. Somit können beide Systemkomponenten gleichermaßen erwärmt werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann der Wärmezufuhrabschnitt zu der Oxidationskatalysatorvorrichtung mit der Startbrennervorrichtung verbunden ist, und der Wärmezufuhrabschnitt zu der Startreformervorrichtung mit der Oxidationskatalysatorvorrichtung verbunden sein. Somit kann eine priorisierte Erwärmung der Oxidationskatalysatorvorrichtung erzielt werden.

Gemäß einem vorteilhaften Aspekt der Erfindung kann der Anodenabfuhrabschnitt zur Abfuhr des Anodenabgases einen Rezirkulationsabschnitt, der stromaufwärts von

der Haupt-Reformervorrichtung in den Anodenzufuhrabschnitt zurückführt, zur Rezirkulation des Anodenabgases umfassen. Somit werden ein Brennstoffverbrauch und ein Thermomanagement effizienter gestaltet.

Darüber hinaus ist erfindungsgemäß ein Verfahren zum Starten des Hochtemperatur-Brennstoffzellensystems mit folgenden Schritten vorgesehen:

- Zuführen von Anodenzufuhrgas über den Anodenzufuhrabschnitt an dem Anodenabschnitt des Brennstoffzellenstapels;
- Zuführen von Kathodenzufuhrgas über den Kathodenzufuhrabschnitt an dem Kathodenabschnitt des Brennstoffzellenstapels;
- Erfassen von Betriebsparametern des Brennstoffzellensystems, umfassend zumindest eine Temperatur in dem Anodenabschnitt oder des Anodenabgases in den Anodenabfuhrabschnitt; wobei

in Abhängigkeit von dem erfassten Betriebsparameter, insbesondere solange ein Schwellwert des Betriebsparameters unterschritten wird:

- Umleiten des Anodenzufuhrgases über den Anodenstartabschnitt; und
- Reformieren des Anodenzufuhrgases mittels der Startreformervorrichtung.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung kann das Verfahren den Schritt aufweisen:

- Reformieren des Anodenzufuhrgases mittels der Hauptreformervorrichtung;
- sobald der erfasste Betriebsparameter den Schwellwert überschreitet.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung kann das Verfahren weitere Schritte aufweisen:

- Beenden des Umleitens des Anodenzufuhrgases über den Anodenstartabschnitt; und
- Beenden des Reformierens des Anodenzufuhrgases mittels der Startreformervorrichtung;

wenn der erfasste Betriebsparameter den Schwellwert überschreitet.

Durch die genannten Verfahrensschritte kann eine Startphase des Brennstoffzellensystems schonender und effizienter gesteuert werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung, in der unter Bezugnahme auf die Zeichnung ein Ausführungsbeispiel im Einzelnen beschrieben ist. Es zeigen schematisch:

- Fig. 1 ein Blockdiagramm einer Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems;
- Fig. 2 ein Blockdiagramm einer weiteren Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems; und
- Fig. 3 ein Blockdiagramm einer weiteren Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems.

In der Figur 1 ist schematisch eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Brennstoffzellensystems 100 vom Typ eines SOFC-Systems dargestellt. Dabei ist ein reales System weitaus komplexer und enthält beispielsweise eine Vielzahl von Wärmetauschern zwischen Systemkomponenten und anderer Einrichtungen einer Balance of Plant (BoP), die zur Vereinfachung und Fokussierung auf einen relevanten Systemabschnitt der Erfindung nicht abgebildet sind. Aufgrund der weggelassenen Komponenten können in der Umsetzung eines realen Systems auch die Leitungsführungen in anderer Konstellation und Richtung verlaufen.

Jeder Brennstoffzellenstapel 10, von denen repräsentativ einer dargestellt ist, umfasst einen Anodenabschnitt 12 und einen Kathodenabschnitt 13, zwischen denen eine Membran-Elektroden-Baugruppe (MEA) angeordnet ist. An dem Anodenabschnitt 12 wird ein Brennstoffgas zugeführt, das zunächst aus einer Brennstoffquelle 20 (FUEL) in Form eines Rohbrennstoffes aus einem Kohlenwasserstoff-Gemisch wie z.B. Erdgas, Biogas bzw. Methan bereitgestellt wird, und durch später beschriebene Anlagentechnik mittels Dampfreformierung in dem System zu einem wasserstoffhaltigen Brennstoffgas aufbereitet wird. Hierzu wird das Anodenzufuhrgas, welches am Anfang einer Prozesstrecke der Rohbrennstoff ist und an dessen Ende ein Brennstoffgas ist, durch einen Anodenzufuhrabschnitt 21 in Form von Leitungen zu einer Hauptreformervorrichtung 40 durchgeleitet. Anschließend wird das reformierte Anodenzufuhrgas als ein wasserstoffreiches Brennstoffgas durch einen weiteren Teil des Anodenzufuhrabschnitt in Form einer Leitung 41 dem Anodenabschnitt 12 zuge-

führt. Die Hauptreformervorrichtung 40 ist ein SMR-Reformer bestehend aus einem großdimensionierten Dampfreformer zur ausreichenden Dampferzeugung und Dampfreformierung des Anodenzufuhrgases während eines Normalbetriebs in Kombination mit einem zusätzlichen Methanisierungsreaktor (SMR - Steam Methanation Reactor). Die Hauptreformervorrichtung 40 ist ein großes Teilsystem, das hohe Temperaturen von beispielsweise über 900°C zur vollen Funktionsfähigkeit benötigt und eine entsprechend lange Anlaufzeit bei einem Hochfahren des Brennstoffzellensystems 100 erfordert.

Ferner wird an dem Anodenabschnitt 12 ein Anodenabgas über einen Anodenabfuhrabschnitt in Form von Leitungen über zwei Zweige 22 und 25 abgeführt. Ein Zweig 25 des Anodenabfuhrabschnittes führt zu einem Oxidationskatalysator 50, in dem Bestandteile des Anodenabgas vor einem Auslass in die Umgebung in bekannter Weise oxidiert werden. Der andere Zweig 22 des Anodenabfuhrabschnittes dient zur Rezirkulation des Anodenabgases, um insbesondere unverbrauchten Wasserstoff nach der Brennstoffzelle 10 zurückzuführen. Hierfür mündet der Zweig 22 stromaufwärts von dem SMR-Reformer in dem Anodenzufuhrabschnitt 21.

An dem Kathodenabschnitt 13 wird ein Oxidationsgas zugeführt, das in Form von Luftsauerstoff aus einer Luftversorgungsquelle 30 (AIR), wie insbesondere einer Kompressionanlage zur Ansaugung und Komprimierung von Luft aus der Umgebung bereitgestellt wird. Das Oxidationsgas wird als Kathodenzufuhrgas über einen Kathodenzufuhrabschnitt 31 in Form von Leitungen zu der Brennstoffzelle 10 durchgeleitet. Ebenso wird ein Kathodenabgas an dem Kathodenabschnitt 13 durch einen Kathodenabfuhrabschnitt 34 in Form von Leitungen abgeführt. Dabei durchläuft das heiße Kathodenabgas einen Wärmetauscher an der Hauptreformervorrichtung 40 und gelangt zu dem Oxidationskatalysator 50, an dem Bestandteile des Kathodenabgases vor einem Auslass in die Umgebung in bekannter Weise oxidiert werden.

Das Brennstoffzellensystem 100 verfügt über einen Startanodenabschnitt mit den Leitungen 26 und 61, die das Anodenzufuhrgas durch eine Startreformervorrichtung 60 leiten. Hierzu kann das Anodenzufuhrgas in Form des Rohbrennstoffgases durch ein Wegeventil 62 während einer Startphase zum Hochfahren des Brennstoffzellensystem 100 aus dem Anodenzufuhrabschnitt 21 temporär abgezweigt, insbesondere vollständig umgeleitet werden, und über die Leitung 26 der parallel angeordneten

Startreformervorrichtung 60 zugeführt werden. In dieser Ausführungsform führt eine Leitung 61 nach der Startreformervorrichtung 60 zurück in den Anodenzufuhrabschnitt 21 bevor das Anodenzufuhrgas in Form eines nun reformierten Startgases zur Erzeugung einer reduzierenden, schützenden Startatmosphäre in dem Anodenabschnitt 12 während der Startphase der Brennstoffzelle 10 zugeführt wird. Die Startreformervorrichtung 60 ist ein CPOX-Reformer für eine katalytische partielle Oxidationsreaktion (CPOX), mit einem Katalysator und einem Heizelement zur Einbringung einer Reaktionsenergie für die exotherme und schnell herstellbare Reaktion. Die Startreformervorrichtung 60 ist wesentlich kleiner dimensioniert als die Hauptreformervorrichtung 40, insbesondere so klein, dass sie für eine erforderliche Reformierungskapazität im Normalbetrieb nicht ausreichend würde.

Demnach ist die kleine Startreformervorrichtung 60 vom CPOX-Typ schnell funktionsfähig und wird nach einem Hochfahren, also am Ende einer Startphase des Brennstoffzellensystems 100 abgeschaltet. Hierzu wird das Wegeventil 62 umgestellt, sodass das Anodenzufuhrgas nicht mehr umgeleitet wird, und direkt über den Anodenzufuhrabschnitt 21 zu der Hauptreformervorrichtung 40 strömt. Eine solche Umstellung in den Normalbetrieb erfolgt, wenn die Hauptreformervorrichtung 40 und die Brennstoffzellenstapel 10 auf Betriebstemperatur sind. Eine Temperaturmessung kann beispielsweise lokal an einem Katalysator der Hauptreformervorrichtung 40 oder der Anode in dem Anodenabschnitt 12 erfasst werden.

Um gewisse Anforderungen an ein Abgasverhalten und auch die Funktionsfähigkeit der Reformierung des Startgases noch schneller zu erreichen, werden der Oxidationskatalysator 50 und die Startreformervorrichtung 60 durch eine Startbrennervorrichtung 70 (ST-BURN) thermisch unterstützt. Hierfür wird das temporär umgeleitete Anodenzufuhrgas über die Leitung 27 auch zu der Startbrennervorrichtung 70 abgezweigt und dort verbrannt. Das heiße Brennerabgas wird über Wärmezufuhrabschnitte in Form von Leitungen 75 und 76 sowie mittels Wärmetauschern zugeführt, die in dem Oxidationskatalysator 50 und in der Startreformervorrichtung 60 angeordnet sind.

Im Zuge derselben Umstellung wird ein Wegeventil 63 in dem Kathodenzufuhrabschnitt 31 während der Startphase temporär umgestellt, so dass das Kathodenzufuhrgas ebenfalls für die katalytische partielle Oxidationsreaktion über eine Leitung 36 an der Startreformervorrichtung 60 zugeführt wird. In dieser Ventilstellung erhält

auch die Startbrennervorrichtung 70 über eine Leitung 37 abgezweigtes Oxidationsgas für die Verbrennung.

Mittels der beiden Wegeventile 62 und 63 kann ein Startsystemabschnitt 67 (gestrichelt eingezeichneter Block), der die Startreformervorrichtung 60 und die Startbrennervorrichtung 70 umfasst, während eines Hochfahrens des Brennstoffzellensystems 100 temporär aktiviert werden, der eine besonders schnell eine Reformierungsreaktion und eine schnelle Reduktion einer schützenden Startatmosphäre in dem Anodenabschnitt 12 bereitstellt sowie eine schnelle Dampferzeugung zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen vor dem eintreten kritischer Übergangstemperaturen unterhalb einer Betriebstemperatur im Normalbetrieb gewährleistet. Gleiches gilt im Prinzip auch für eine erforderliche Abgasbehandlung durch den Oxidationskatalysator 50, und ein Wassermanagment, zu dem die Startreformervorrichtung 60 bereits in der Startphase beiträgt.

Zum Normalbetrieb werden die Wegeventile 62 und 63 wieder umgestellt, sodass das Anodenzufuhrgas und Kathodenzufuhrgas nicht mehr in den Startsystemabschnitt 67 umgeleitet werden, sondern direkt durch den Anodenzufuhrabschnitt 21 und die Hauptreformervorrichtung 40 zu dem Anodenabschnitt 12 zugeführt bzw. direkt durch den Kathodenzufuhrabschnitt 31 zu dem Kathodenabschnitt 13 zugeführt werden.

Fig. 2 zeigt eine weitere Ausführungsform des Brennstoffzellensystems 100, die größtenteils der Ausführungsform aus Fig. 1 entspricht. Ein Unterschied dieser Ausführungsform besteht in einer Modifikation im Bereich des gestrichelt eingezeichneten Startsystemabschnittes 67. Dabei werden der Oxidationskatalysator 50 und die Startreformervorrichtung 60 nicht parallel, sondern seriell mit der Abwärme aus einem Abgasstrom der Startbrennervorrichtung 70 versorgt. Hierzu verläuft eine Leitung als Wärmezufuhrabschnitt 75 von der Startbrennervorrichtung 70 zu dem Oxidationskatalysator 50. Nach einem Durchlaufen eines Wärmetauschers in dem Oxidationskatalysator 50 strömt das Brennerabgas durch eine Leitung 56 zu der Startreformervorrichtung 60, um in dieser einen Wärmetauscher zu durchlaufen und schließlich als Brennerabgas entlassen zu werden. Optional kann das Brennerabgas über den Oxidationskatalysator 50 zur Oxidation von Bestandteilen des Brennerabgases geleitet werden.

Fig. 3 zeigt eine nochmals weitere Ausführungsform des Brennstoffzellensystems 100, die größtenteils der Ausführungsform aus Fig. 1 entspricht. Ein Unterschied dieser Ausführungsform besteht in einer Modifikation des Startanodenabschnittes 26, insbesondere der Leitung 61. Denn diese führt das durch die Startreformervorrichtung 60 reformierte Startgas bereits stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung 40 in den Anodenzufuhrabschnitt 21 zurück. Dadurch kann auch ein Katalysator in der Hauptreformervorrichtung 40 durch die vorteilhafte Wirkung des Startgases während des Durchlaufens kritischer Temperaturen beim Hochfahren des Systems vor Oxidation oder Kohlenstoffablagerung geschützt werden.

Bezugszeichenliste

10	Brennstoffzellenstapel
12	Anodenabschnitt
13	Kathodenabschnitt
20	Brennstoffquelle
21	Anodenzufuhrabschnitt
22	Rezirkulationsabschnitt
25	Anodenabfuhrabschnitt
26	Anodenstartabschnitt
27	Startbrenner-Anodenzufuhrabschnitt
30	Oxidationsgasquelle
31	Kathodenzufuhrabschnitt
34	Kathodenabfuhrabschnitt
36	Startreformer-Kathodenzufuhrabschnitt
37	Startbrenner-Kathodenzufuhrabschnitt
40	Hauptreformervorrichtung
41	Teil des Anodenzufuhrabschnittes
45	Verbindung von Kathodenabfuhrabschnitt
50	Oxidationskatalysatorabschnitt
56	Verbindung zu Wärmezufuhrabschnitt
60	Startreformervorrichtung
61	Teil des Anodenstartabschnittes
62	Anodenzufuhrventil
63	Kathodenzufuhrventil
67	Startsystemabschnitt
70	Startbrennervorrichtung
75	Wärmezufuhrabschnitt
76	Wärmezufuhrabschnitt
100	Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100), aufweisend:
 - einen Brennstoffzellenstapel (10) mit einem Anodenabschnitt (12) und einem Kathodenabschnitt (13);
 - einen Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zur Zufuhr eines kohlenwasserstoffhaltigen Anodenzufuhrgases, einen Kathodenzufuhrabschnitt (31) zur Zufuhr eines sauerstoffhaltigen Kathodenzufuhrgases, einen Anodenabfuhrabschnitt (22, 25) zur Abfuhr eines Anodenabgases und einen Kathodenabfuhrabschnitt (34) zur Abfuhr eines Kathodenabgases; wobei
 - in dem Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) eine Hauptreformervorrichtung (40) zur Reformierung des Anodenzufuhrgases in ein wasserstoffangereichertes Brennstoffgas für eine elektrochemische Reaktion in dem Brennstoffzellenstapel (10) angeordnet ist;
 - dadurch gekennzeichnet, dass
 - das Brennstoffzellensystem (100) eine Startreformervorrichtung (60) zur Reformierung des Anodenzufuhrgases in ein Gemisch aus Wasserdampf und einem Startgas aufweist, wobei
 - die Startreformervorrichtung (60) in einem Anodenstartabschnitt (26, 61) zur temporären, parallelen Umgehung eines Teilabschnittes des Anodenzufuhrabschnittes (21, 41) angeordnet ist, wobei der Anodenstartabschnitt (26, 61) stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung (40) aus dem Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) abzweigt und stromaufwärts von dem Anodenabschnitt (12) wieder in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt.
2. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach Anspruch 1, wobei die Startreformervorrichtung (60) vom Typ eines CPOX-Reformers ist, mit einem Katalysator und mit einer Heizvorrichtung zum Einleiten einer exothermen Reaktion unter katalytischer partieller Oxidation des Anodenzufuhrgases.

3. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach Anspruch 1 oder 2, wobei eine Kapazität der Startreformervorrichtung (60) zur Reformierung von kohlenwasserstoffhaltigem Anodenzufuhrgas zu wasserstoffangereichertem Anodenzufuhrgas kleiner dimensioniert ist als die Kapazität der Hauptreformervorrichtung (40).
4. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach Anspruch 3, wobei die Kapazität der Startreformervorrichtung (60) zur Reformierung des Anodenzufuhr-gases kleiner dimensioniert ist als eine Kapazität, die in einem Normalbetrieb, insbesondere nach einem Startbetrieb, der Brennstoffzellenvorrichtung (100) erforderlich ist.
5. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend ein Anodenzufuhrventil (62), das zumindest zwischen dem Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) und dem Anodenstartabschnitt (26, 61) angeordnet ist, zur Freigabe oder Sperrung einer Zufuhr von Anodenzufuhrgas zu der Startreformervorrichtung (60).
6. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend ein Kathodenzufuhrventil (63), das zumindest zwischen dem Kathodenzufuhrabschnitt (31) und einem mit der Startreformervorrichtung (60) verbundenen Startreformer-Zufuhrabschnitt (36) angeordnet ist, zur Freigabe oder Sperrung einer Zufuhr von Kathodenzufuhrgas zu der Startreformervorrichtung (60).
7. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anodenstartabschnitt (26, 61) stromabwärts von der Hauptreformervorrichtung (40) in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt.
8. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei der Anodenstartabschnitt (26, 61) stromaufwärts von der Hauptreformervorrichtung (40) in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt.
9. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend eine Startbrennervorrichtung (70) zur Erzeugung von Wärme, wobei die Startbrennervorrichtung (70) mit dem Anodenzufuhrgasabschnitt (21, 41) und mit dem Kathodenzufuhrabschnitt (31) verbunden ist.

10. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach Anspruch 9, wobei die Startreformervorrichtung (60) mit einem Wärmezufuhrabschnitt (76, 56) zur Zufuhr von Wärme eines Brennerabgases aus der Startbrennervorrichtung (70) verbunden ist.
11. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner aufweisend eine Oxidationskatalysatorvorrichtung (50), die mit dem Anodenabfuhrabschnitt (22, 25) und/oder dem Kathodenabfuhrabschnitt (34) verbunden ist, zur Oxidation des Anodenabgases und/oder des Kathodenabgases.
12. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach den Ansprüchen 9 und 11, wobei die Oxidationskatalysatorvorrichtung (50) mit einem Wärmezufuhrabschnitt (75) zur Zufuhr von Wärme eines Brennerabgases aus der Startbrennervorrichtung (70) verbunden ist.
13. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach den Ansprüchen 10 und 12, wobei der Wärmezufuhrabschnitt (76) zu der Startreformervorrichtung (60) und der Wärmezufuhrabschnitt (75) zu der Oxidationskatalysatorvorrichtung (50) parallel mit der Startbrennervorrichtung (70) verbunden sind, für eine parallele Zufuhr von Wärme.
14. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach den Ansprüchen 10 und 12, wobei der Wärmezufuhrabschnitt (75) zu der Oxidationskatalysatorvorrichtung (50) mit der Startbrennervorrichtung (70) verbunden ist, und der Wärmezufuhrabschnitt (56) zu der Startreformervorrichtung (60) mit der Oxidationskatalysatorvorrichtung (50) verbunden ist.
15. Hochtemperatur-Brennstoffzellensystem (100) nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anodenabfuhrabschnitt (22, 25) zur Abfuhr des Anodenabgases einen Rezirkulationsabschnitt (22), der stromaufwärts von der Haupt-Reformervorrichtung (40) in den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) zurückführt, zur Rezirkulation des Anodenabgases umfasst.
16. Verfahren zum Starten eines Hochtemperatur Brennstoffzellensystems (100) nach einem der Ansprüche 1 bis 15, mit den Schritten:

- Zuführen von Anodenzufuhrgas über den Anodenzufuhrabschnitt (21, 41) an dem Anodenabschnitt (12) des Brennstoffzellenstapels (10);
- Zuführen von Kathodenzufuhrgas über den Kathodenzufuhrabschnitt (31) an dem Kathodenabschnitt (13) des Brennstoffzellenstapels (10);
- Erfassen von Betriebsparametern des Brennstoffzellensystems, umfassend zumindest eine Temperatur in dem Anodenabschnitt (12) oder des Anodenabgases in den Anodenabfuhrabschnitt (22, 24); und

in Abhängigkeit von dem erfassten Betriebsparameter, insbesondere solange ein Schwellwert des Betriebsparameters unterschritten wird:

- Umleiten des Anodenzufuhrgases über den Anodenstartabschnitt (26, 61); und
- Reformieren des Anodenzufuhrgases mittels der Startreformervorrichtung (60).

17. Verfahren zum Starten eines Hochtemperatur Brennstoffzellensystems (100) nach Anspruch 16, ferner mit dem Schritt:

- Reformieren des Anodenzufuhrgases mittels der Hauptreformervorrichtung (40);

sobald der erfasste Betriebsparameter den Schwellwert überschreitet.

18. Verfahren zum Starten eines Hochtemperatur Brennstoffzellensystems (100) nach Anspruch 16 oder 17, ferner mit den Schritten:

- Beenden des Umleitens des Anodenzufuhrgases über den Anodenstartabschnitt (26, 61); und
- Beenden des Reformierens des Anodenzufuhrgases mittels der Startreformervorrichtung (60);

wenn der erfasste Betriebsparameter den Schwellwert überschreitet.

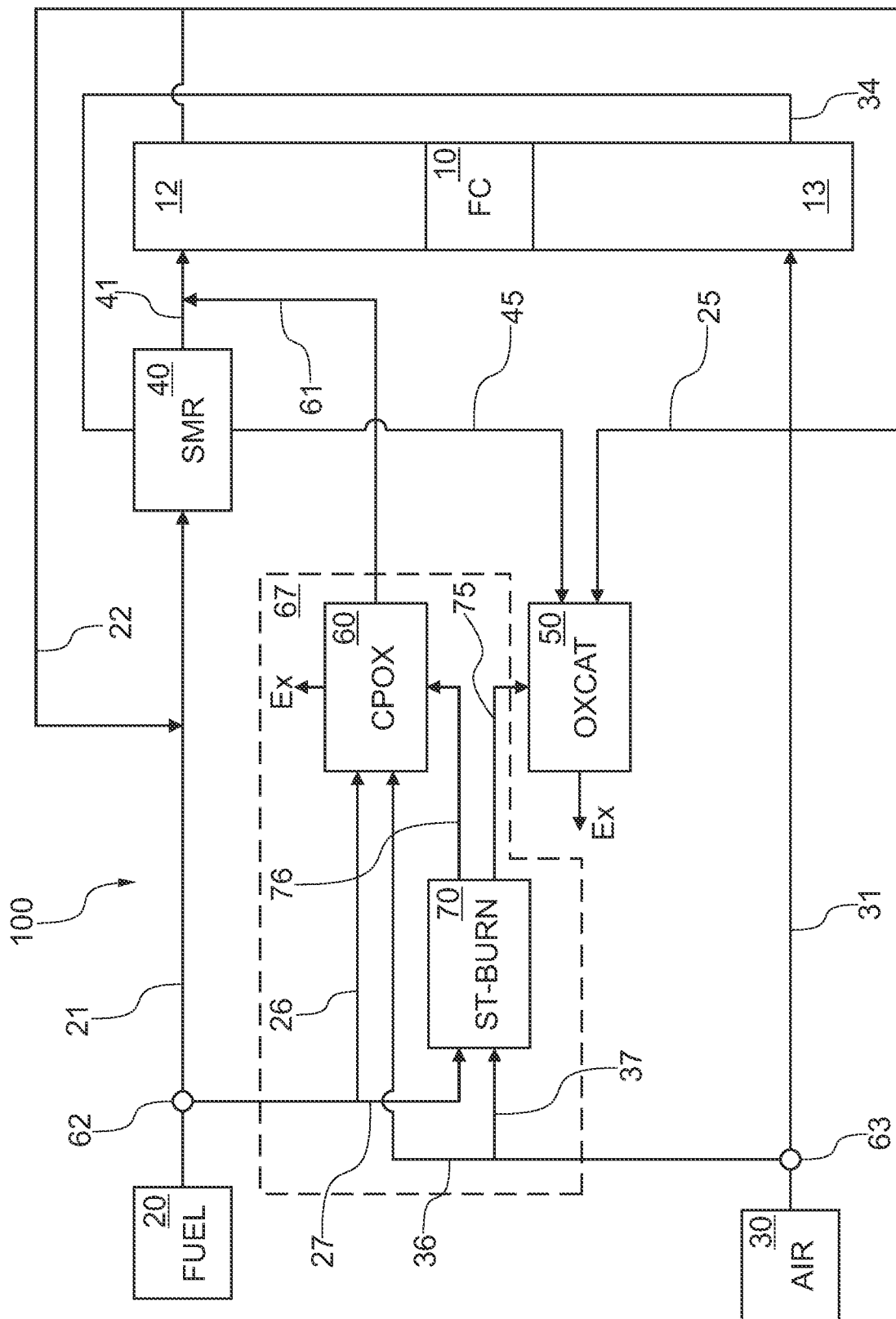


Fig. 1

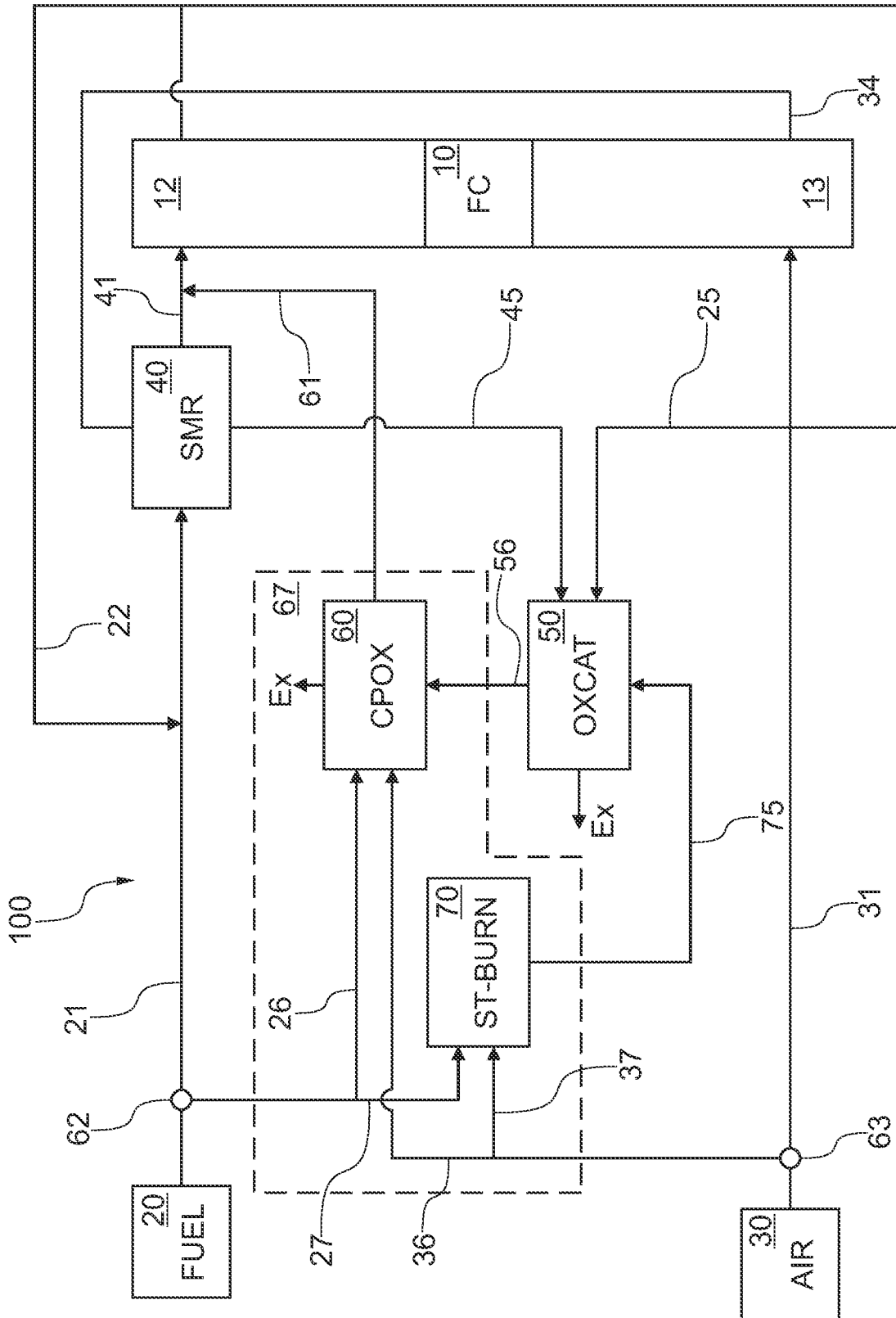


Fig. 2

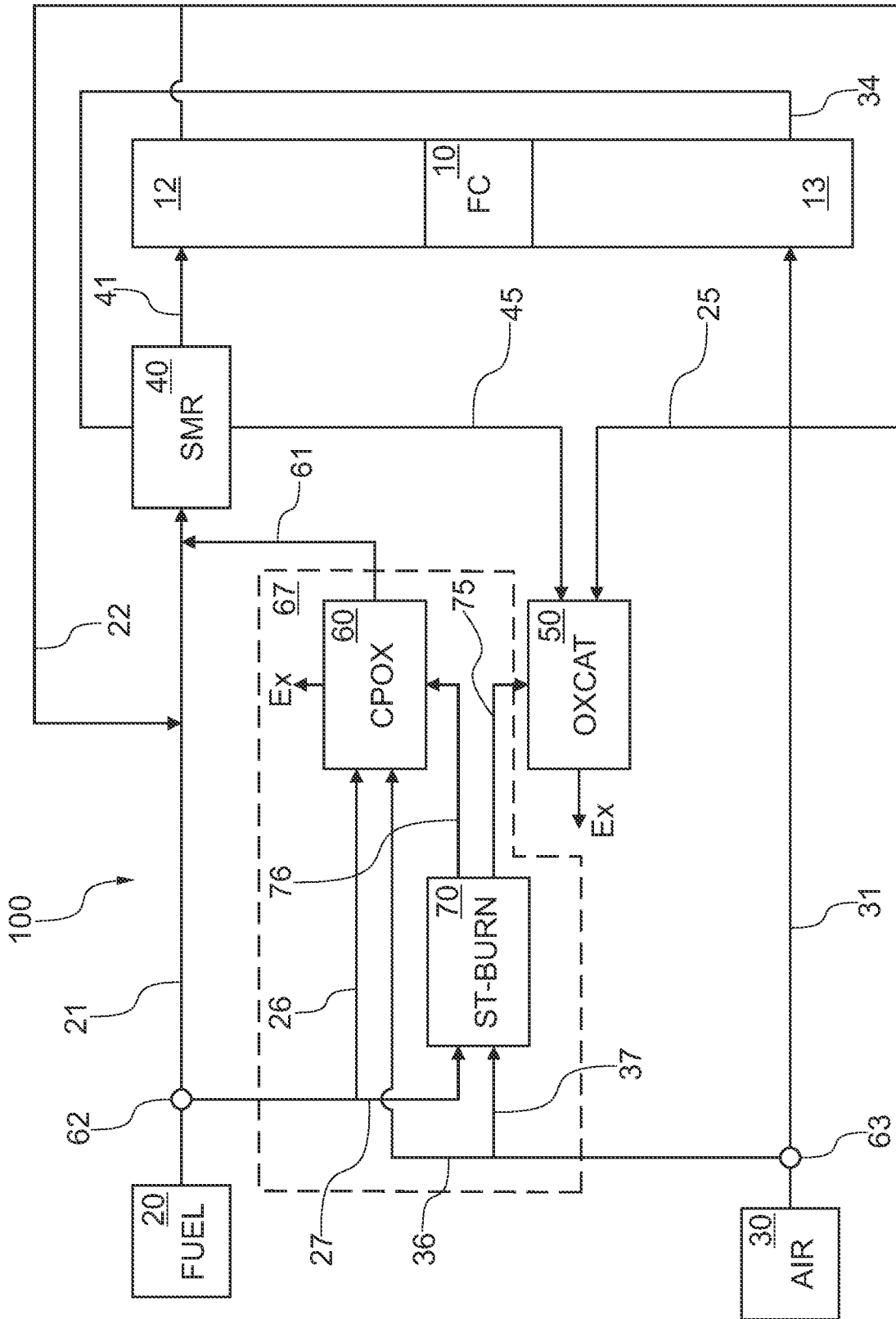


Fig. 3

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß IPC:
H01M 8/04225 (2016.01); **H01M 8/04302** (2016.01); **H01M 8/0612** (2016.01); **H01M 8/12** (2006.01)

Klassifikation des Anmeldungsgegenstands gemäß CPC:
H01M 8/04225 (2022.02); **H01M 8/04302** (2016.02); **H01M 8/0618** (2016.02); **H01M 8/12** (2013.01)

Recherchierter Prüfstoff (Klassifikation):
 H01M

Konsultierte Online-Datenbank:
 EPODOC, WPI, Volltextpatentdatenbanken, Nichtpatentliteratur

Dieser Recherchenbericht wurde zu den am **11.08.2023** eingereichten Ansprüchen **1-18** erstellt.

Kategorie*)	Bezeichnung der Veröffentlichung: Ländercode, Veröffentlichungsnummer, Dokumentart (Anmelder), Veröffentlichungsdatum, Textstelle oder Figur soweit erforderlich	Betreffend Anspruch
X	WO 2023081952 A2 (AVL LIST GMBH [AT]) 19. Mai 2023 (19.05.2023) Figur 1a, Beschreibung	1, 2, 5-18
Y	Figur 1a, Beschreibung	3, 4
Y	WO 2021155417 A1 (AVL LIST GMBH [AT]) 12. August 2021 (12.08.2021) Beschreibung	3, 4
A	Figur 4 und Beschreibung	1, 2, 5-18
A	US 2012012782 A1 (SCOTTO MARK VINCENT [US], PERNA MARK ANTHONY [US]) 19. Januar 2012 (19.01.2012) gesamtes Dokument	1-18

Datum der Beendigung der Recherche: 11.04.2024 Seite 1 von 1 Prüfer(in): PLESSL Christof

*) **Kategorien** der angeführten Dokumente:
X Veröffentlichung von **besonderer Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann allein aufgrund dieser Druckschrift nicht als neu bzw. auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden.
Y Veröffentlichung von **Bedeutung**: der Anmeldungsgegenstand kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren weiteren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese **Verbindung für einen Fachmann naheliegend** ist.
A Veröffentlichung, die den allgemeinen **Stand der Technik** definiert.
P Dokument, das von **Bedeutung** ist (Kategorien X oder Y), jedoch **nach dem Prioritätstag** der Anmeldung veröffentlicht wurde.
E Dokument, das von **besonderer Bedeutung** ist (Kategorie X), aus dem ein „**älteres Recht**“ hervorgehen könnte (früheres Anmeldedatum, jedoch nachveröffentlicht, Schutz ist in Österreich möglich, würde Neuheit in Frage stellen).
& Veröffentlichung, die Mitglied der selben **Patentfamilie** ist.