

(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
26. Juni 2003 (26.06.2003)

PCT

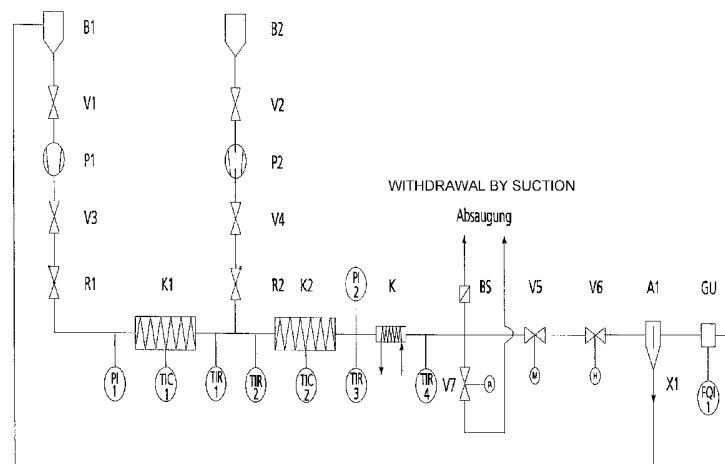
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/051770 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C01B 3/38 (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **FRAUNHOFER GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG e.V.** [DE/DE]; Leonrodstrasse 68, 80636 München (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/14255
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Dezember 2002 (13.12.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 62 202.3 18. Dezember 2001 (18.12.2001) DE
- (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **DREHER, Jürgen** [DE/DE]; K.-M.-Graff-Str.27, 76229 Karlsruhe (DE). **KRAUSA, Michael** [DE/DE]; Vorder Alter Berg 25, 76327 Pfinztal (DE). **PINKWART, Karsten** [DE/DE]; K.-M.-Graff-Str. 10, 76229 Karlsruhe (DE). **SCHWEPPE, Rainer** [DE/DE]; Am Steinhäusle 11, 76228 Karlsruhe (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HYDROCARBON REFORMER

(54) Bezeichnung: KOHLENWASSERSTOFF-REFORMER



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for reforming nonpolar hydrocarbons in supercritical water involving the following steps: a) feeding water into a compression zone and compressing it to a pressure p1; b) feeding the compressed water into a heating zone and heating it to a temperature T1, whereby the water is in a supercritical state at pressure p1 and temperature T1; c) compressing the hydrocarbons to pressure p1 and feeding them into the supercritical water whereby resulting in the formation of a supercritical water/hydrocarbon mixture; d) permitting the supercritical water/hydrocarbon mixture to react in a reaction zone under supercritical conditions and in the presence of a catalyst, whereby the hydrocarbons react at least partially with water to form carbon monoxide, carbon dioxide and hydrogen; e) cooling the product mixture obtained in step d) to a temperature T2 and reducing the pressure to pressure p2, whereby the product mixture is in a subcritical state at temperature T2 and pressure p2; f) separating the gas phase from the liquid aqueous phase, and; g) at least partially returning the aqueous phase into the compression zone, whereby steps a) to g) are continuously carried out.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reformierung von unpolaren Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser mit den Schritten a) Einspeisung von Wasser in eine Kompressionszone und Kompression auf einen Druck p 1; b) Einspeisung des komprimierten Wassers in eine Aufheizzone und Aufheizen auf eine Temperatur T1, wobei das Wasser bei dem Druck p1 und

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 03/051770 A1



(74) **Anwälte: ISENBRUCK, Günter** usw.; Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

der Temperatur T1 im überkritischen Zustand vorliegt; c) Kompression der Kohlenwasserstoffe auf den Druck p1 und Einspeisung in das überkritische Wasser, wobei ein überkritisches Wasser/Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird; d) Reagieren lassen des überkritischen Wasser/Kohlenwasserstoff-Gemischs in einer Reaktionszone unter überkritischen Bedingungen in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zumindest teilweise mit Wasser zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren; e) Abkühlen des in Schritt d) erhaltenen Produktgemischs auf eine Temperatur T2 und Entspannen auf einen Druck p2, wobei das Produktgasgemisch bei der Temperatur T2 und dem Druck p2 in unterkritischem Zustand vorliegt; f) Abtrennung der Gasphase von der flüssigen wässrigen Phase; g) zumindest teilweise Rückführung der wässrigen Phase in die Kompressionszone, wobei die Schritte a) bis g) kontinuierlich durchgeführt werden.

Kohlenwasserstoff-Reformer

5

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Wasserstoff aus der Reformierung von unpolaren Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser in Gegenwart von Katalysatoren, einen Reformer zur Umwandlung von unpolaren Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser sowie ein entsprechendes
10 Verfahren zur Reformierung von unpolaren Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser.

Es ist bekannt, aus Wasserstoff und Sauerstoff in Brennstoffzellen elektrische Energie zu erzeugen. Bekannte Brennstoffzellen-Typen sind die alkalische
15 Brennstoffzelle, die Membranbrennstoffzelle, die Direktmethanol-Brennstoffzelle, die phosphorsaure Brennstoffzelle, die Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle und die oxidkeramische Brennstoffzelle.

Wasserstoff wird heute hauptsächlich noch aus fossilen Rohstoffquellen wie
20 Erdgas und Erdöl durch Dampfreformierung, partielle Oxidation oder autothermale Reformierung erzeugt. Die für den Betrieb autarker Brennstoffzellen benötigten Wasserstoffmengen sind jedoch um Größenordnungen kleiner als die in industriellen Anlagen der wasserstoffverarbeitenden Industrie erzeugten Wasserstoffmengen. Ein für den Betrieb einer Brennstoffzelle geeigneter
25 Wasserstoffgenerator sollte kompakt und leicht sein.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff für den Betrieb einer Brennstoffzelle sowie einen für den Betrieb einer Brennstoffzelle geeigneten kompakten Wasserstoffgenerator bereitzustellen.

- 2 -

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff für den Betrieb einer Brennstoffzelle sowie einen für den Betrieb einer Brennstoffzelle geeigneten kompakten Wasserstoffgenerator bereitzustellen.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Reformierung von unpolaren

5 Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser mit den Schritten

a) Einspeisung von Wasser in eine Kompressionszone und Kompression auf einen Druck p_1 ;

b) Einspeisung des komprimierten Wassers in eine Aufheizzone und Aufheizen auf eine Temperatur T_1 , wobei das Wasser bei dem Druck p_1 und der Temperatur T_1 im überkritischen Zustand vorliegt;

c) Kompression der Kohlenwasserstoffe auf den Druck p_1 und Einspeisung in das überkritische Wasser, wobei ein überkritisches Wasser/Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird;

d) Reagieren lassen des überkritischen Wasser/Kohlenwasserstoff-Gemischs in einer Reaktionszone unter überkritischen Bedingungen in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zumindest teilweise mit Wasser zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren;

e) Abkühlen des in Schritt d) erhaltenen Produktgemischs auf eine Temperatur T_2 und Entspannen auf einen Druck p_2 , wobei das Produktgasgemisch bei der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 in unterkritischem Zustand vorliegt;

f) Abtrennung der Gasphase von der flüssigen wässrigen Phase;

g) zumindest teilweise Rückführung der wässrigen Phase in die Kompressionszone,

25 wobei die Schritte a) bis g) kontinuierlich durchgeführt werden.

Gelöst wird die Aufgabe ferner durch eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens, umfassend

a) Hochdruckpumpe zum Fördern von Wasser;

30 b) beheizbaren Reaktor zum Aufheizen des Wassers;

c) Hochdruckpumpe zum Fördern des Kohlenwasserstoffs;

- 3 -

- d) Einrichtung zum Einspeisen des Kohlenwasserstoffs in das überkritische Wasser;
- e) beheizbarer Reaktor zum Reagieren lassen des überkritischen Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemischs, welcher eine Schüttung aus Katalysatorpartikeln oder mit katalytisch aktivem Material beschichtete Einbauten enthält;
- f) Einrichtung zum Kühlen des Produktgemischs;
- g) Entspannungsventil zur Entspannung des Produktgemischs;
- h) Phasenseparator zur Abtrennung der flüssigen wässrigen Phase von der Gasphase;
- i) Einrichtung zur Rückführung der flüssigen wässrigen Phase, sowie Zu-, Ableitungen und Verbindungsleitungen zwischen den Teilen a) bis i) der Vorrichtung.

Der Druck p_1 , bei dem die überkritische Kohlenwasserstoff-Reformierung durchgeführt wird, beträgt üblicherweise von 250 bis 350 bar. Die Temperatur T_1 , bei der die überkritische Kohlenwasserstoff-Reformierung durchgeführt wird, beträgt üblicherweise von 500 bis 600 °C. Wasser und unpolarer Kohlenwasserstoff liegen üblicherweise im Massenverhältnis von 99 : 1 bis 60 : 40 vor.

Vorzugsweise werden sowohl für das Aufheizen des Wassers als auch für die überkritische Kohlenwasserstoff-Reformierung Reaktoren mit einem großen Oberfläche : Volumen-Verhältnis, beispielsweise Rohrreaktoren eingesetzt. Eine große Oberfläche kann auch durch Einbauten in dem Reaktor erzielt werden.

Die Kohlenwasserstoff-Reformierung wird in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt. Dieser liegt als Heterogenkatalysator vor. Der Heterogenkatalysator kann als Schüttung aus Katalysatorpartikeln oder in Form von mit katalytisch aktivem Material beschichteter Einbauten vorliegen. Als katalytisch aktives Material sind insbesondere Nickel, Platin, Cer, Gadolinium, Rhodium und

Zirkonium als katalytisch aktive Metalle geeignet. Als katalytisch aktives Material sind außerdem insbesondere K_2O , MgO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , NiO , ZnO , SiO_2 als katalytisch aktive Metalloxide geeignet. Diese liegen üblicherweise auf einem oxidischen oder metallischen Träger vor. Beispiele für oxidische Träger sind
5 Al_2O_3 oder Calciumaluminat. Die katalytisch aktiven Metalle oder Metalloxide können in Form von beschichteten Einbauten, beispielsweise in Form beschichteter Metalldrähte oder in Form von Schäumen in der Reaktionszone vorliegen. Die katalytisch aktiven Metalle oder Metalloxide können auch in Form von Katalysatorpartikeln, beispielsweise Katalysatorformkörper wie Ringe,
10 Stränge oder Hohlzylinder, oder auch als Katalysatorsplitt vorliegen.

Die Kohlenwasserstoff-Reformierung kann auch in Gegenwart von Wasserstoffperoxid durchgeführt werden, das als verdünnte wässrige Lösung in den beheizbaren Rohrreaktor eingespeist werden kann.

15

Geeignete unpolare Kohlenwasserstoffe sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische. Bevorzugt sind Kohlenwasserstoff-Kraftstoffe, beispielsweise Mineralöl, Dieselöl, Benzin, Bio-Diesel und Pflanzenöle.

20

Ein bevorzugter Kohlenwasserstoffkraftstoff, der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt wird, ist Dieseldieselkraftstoff.

Es wird ein Gasgemisch erhalten, das neben Wasserstoff noch
25 Kohlenwasserstoffe, CO und CO_2 enthält. Kohlenmonoxid ist ein Katalysatorgift für in verschiedenen Brennstoffzellentypen, beispielsweise in PEM-Brennstoffzellen, eingesetzte katalytisch aktive Materialien. Vorzugsweise wird daher in einem nachgelagerten chemischen oder physikalischen Prozess der CO -Gehalt des aus der Kohlenwasserstoff-Reformierung erhaltenen Gasgemischs auf
30 wenige ppm reduziert. Dies kann in einem sogenannten Shift-Reaktor erfolgen, in dem CO und Wasserdampf in Gegenwart eines Katalysators zu CO_2 und

- 5 -

Wasserstoff reagiert. CO kann auch unter Zugabe von Sauerstoff zu CO₂ konvertiert werden (CO-Konvertierung). Schließlich kann der Wasserstoff durch Abtrennung über eine Membran, die nur für Wasserstoff durchlässig ist, beispielsweise eine Pd/Ag-Membran, von störenden Fremdgasen befreit werden.

5

Im Folgenden wird die Erfindung mit Bezugnahme auf die Zeichnung näher erläutert.

Figur 1 zeigt eine Vorrichtung zur Reformierung von Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser gemäß einer Ausführungsform der Erfindung.

10 Wasser wird einem Vorratstank B1 entnommen und mittels einer durchflussgeregelten HPLC-Pumpe P1 gegen den Systemdruck in einen ersten Rohrreaktor K1, der als Kapillarrohrreaktor ausgebildet ist, gefördert. Dem Wasser kann Wasserstoffperoxid, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 4,0 Gew.-
15 %, zugemischt sein. Die Durchflussregelung der HPLC-Pumpe erlaubt die Einstellung der Verweilzeit. In dem ersten Kapillarrohrreaktor wird Wasser auf eine Temperatur aufgeheizt, bei der Wasser unter dem Systemdruck im überkritischen Zustand vorliegt. Über eine zweite durchflussgeregelte HPLC-Pumpe P2 wird ein unpolares Kohlenwasserstoffgemisch, vorzugsweise ein
20 Dieselkraftstoff-Kohlenwasserstoffgemisch, in den überkritischen Wasserstrom eingespeist. Die Einspeijung kann mittels eines einfachen T-Stücks oder einer Düse erfolgen. Das so erhaltene überkritische Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisch wird in einen zweiten Rohrreaktor K2 gefördert, in dem der Kohlenwasserstoff mit Wasser zu Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagiert. Der erste
25 Rohrreaktor K1, der als Kapillarrohrreaktor ausgebildet ist, wird vorzugsweise in einer Nut spiralförmig um einen Hohlzylinder aus einem gut wärmeleitenden Material, vorzugsweise Kupfer, geführt. Der Hohlzylinder ist mittels einer in diesen eingelassenen Heizpatrone elektrisch beheizbar. Um Wärmeverluste und Temperaturgradienten zu verringern, sind die Hohlzylinder mit den
30 Kapillarreaktoren vorzugsweise in ein wärmedämmendes Material eingehüllt. Der zweite Rohrreaktor ist beispielsweise ein Hohlzylinder aus Inconel 625 mit einem

- 6 -

Innendurchmesser von 15 mm, der die Katalysatorschüttung aufnimmt. Als Katalysator wird beispielsweise NiO auf Al₂O₃ oder Calciumaluminat als Träger eingesetzt. Dieser liegt beispielsweise in Form einer Schüttung aus Hohlzylindern, Ringen oder Kugeln mit geeigneten Abmessungen vor. Der Rohrreaktor K2 wird vorzugsweise durch einen in einer Nut spiralförmig um den Rohrreaktor geführten Widerstandsheizdraht beheizt. Die Länge des Kapillarreaktors K1 beträgt beispielsweise ca. 1 m, sein Innendurchmesser ca. 1 mm. Die Länge des Rohrreaktors K2 beträgt beispielsweise 10 cm, sein Innendurchmesser ca. 15 mm. Nach Durchgang durch den Rohrreaktor K2 wird das Produktgemisch in dem Kühler K auf eine Temperatur abgekühlt, bei der das Produktgemisch im unterkritischen Zustand vorliegt. Die Kühlung kann beispielsweise in einer wasserumspülten Rohrschleife von beispielsweise 1 m Länge erfolgen. Das Produktgemisch wird nachfolgend durch ein Ventil entspannt und in den Abscheider A1 eingeleitet, in dem bei Raumtemperatur die Trennung in eine flüssige wässrige Phase und eine Gasphase erfolgt. Die flüssige wässrige Phase wird rezykliert. Die Gasphase kann nachfolgend in einem Gaschromatographen, Massenspektrometer oder GC/MS analysiert werden.

Beispiel

Als Modellsubstanz für den nahezu schwefelfreien Diesel der Firma Greenenergy wurden n-Dekan als gesättigter aliphatischer unpolarer Kohlenwasserstoff und o-Xylol als aromatischer Kohlenwasserstoff eingesetzt.

Alle Versuche wurden in der in der Zeichnung dargestellten Versuchsanordnung durchgeführt. Als Heterogenkatalysator wurde NiO auf Al₂O₃ und Calciumaluminat als Träger in Form einer Schüttung aus Hohlzylindern mit den Abmessungen 9 x 10 x 3 mm (Durchmesser x Länge x Innendurchmesser) eingesetzt.

30

- 7 -

Die Umsetzung von n-Dekan mit überkritischem Wasser wurde unter Verwendung eines Rohrreaktors aus V4A-Stahl mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einer Länge von 10 cm durchgeführt. Das Mischungsverhältnis betrug 97,5 Vol.-% Wasser und 2,5 Vol.-% n-Dekan, der Druck betrug 250 bar, die
5 Temperatur 550°C und die Verweilzeit 5 s. Es wurde eine Wasserstoff-Ausbeute von 50,2 Vol.-%, bezogen auf die abgetrennte Gasphase, erzielt.

Bei der Umsetzung von o-Xylol mit überkritischem Wasser in dem gleichen Rohrreaktor wurde bei einem Mischungsverhältnis von 97,5 Vol.-% Wasser und
10 2,5 Vol.-% o-Xylol, einem Druck von 250 bar, einer Temperatur von 550 °C und einer Verweilzeit von 5 s eine Wasserstoff-Ausbeute von 70 Vol.-%, bezogen auf die abgetrennte Gasphase, erzielt.

Bei Drücken von 250 bis 350 bar wurde eine unveränderte Wasserstoffausbeute
15 erzielt.

Bezugszeichenliste

	A1	Abscheider
	B1	Vorratsbehälter für Wasser
5	B2	Vorratsbehälter für Kohlenwasserstoff
	BS	Berstscheibenhaltung
	GU	Gasuhr
	K	Kühlung
	K1	Kapillarreaktor
10	K2	Rohrreaktor
	P1	HPLC-Pumpe
	P2	HPLC-Pumpe
	R1	Rückschlagarmatur
	R2	Rückschlagarmatur
15	V1	Absperrhahn
	V2	Absperrhahn
	V3	Absperrhahn
	V4	Absperrhahn
	V5	Vordruckregler
20	V6	Überströmventil
	V7	Hochdruckventil
	X1	wässrige Phase
	FQ11	Durchflussmesser
	PI1	Drucksensor
25	PI2	Drucksensor
	TIC1	Temperaturfühler
	TIC2	Temperaturfühler
	TIR1	Temperaturregler
	TIR2	Temperaturregler
30	TIR3	Temperaturregler
	TIR4	Temperaturregler

Patentansprüche

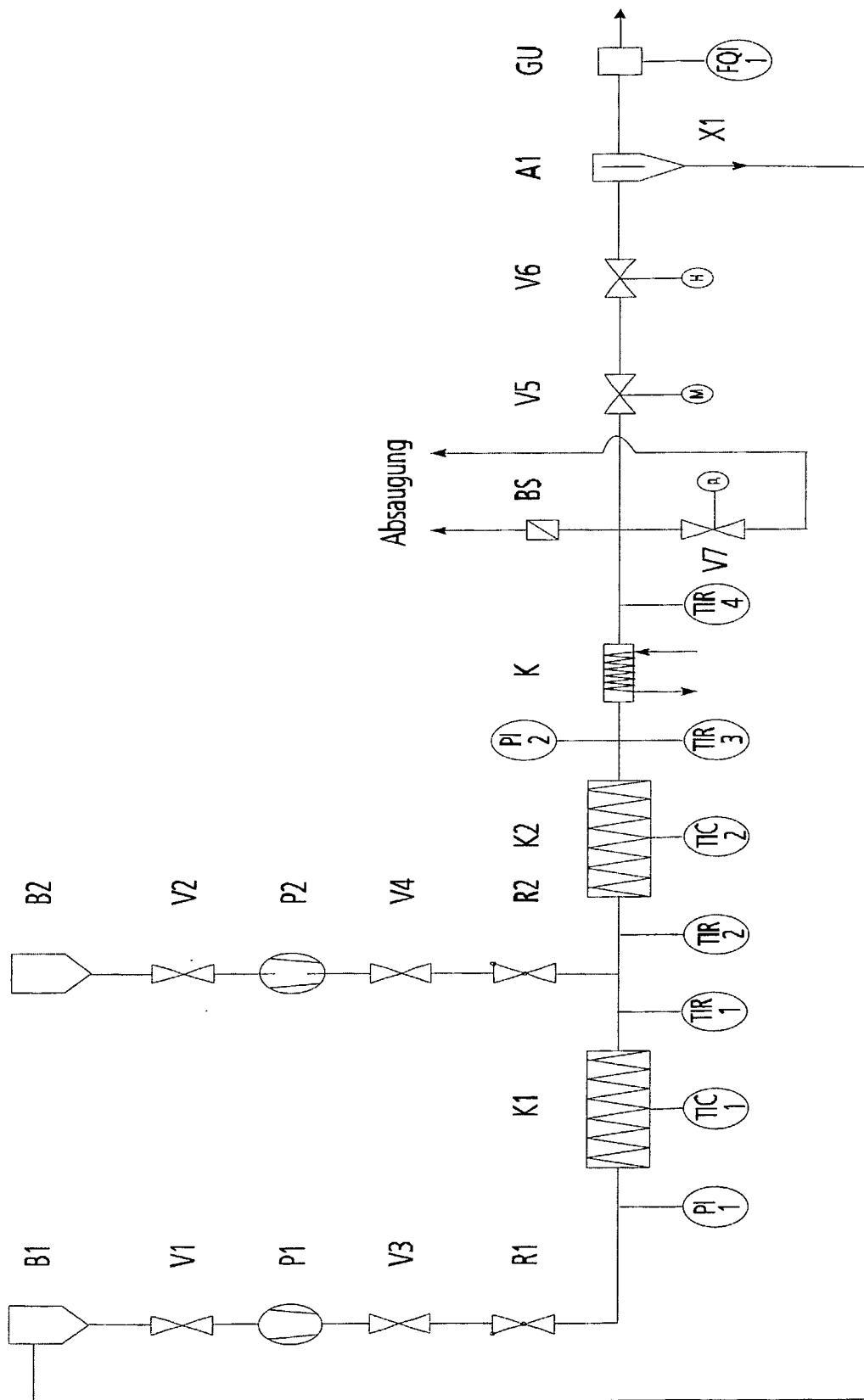
1. Verfahren zur Reformierung von unpolaren Kohlenwasserstoffen in überkritischem Wasser mit den Schritten
 - 5 a) Einspeisung von Wasser in eine Kompressionszone und Kompression auf einen Druck p_1 ;
 - b) Einspeisung des komprimierten Wassers in eine Aufheizzone und Aufheizen auf eine Temperatur T_1 , wobei das Wasser bei dem Druck p_1 und der Temperatur T_1 im überkritischen Zustand
10 vorliegt;
 - c) Kompression der Kohlenwasserstoffe auf den Druck p_1 und Einspeisung in das überkritische Wasser, wobei ein überkritisches Wasser/Kohlenwasserstoff-Gemisch erhalten wird;
 - d) Reagieren lassen des überkritischen Wasser/Kohlenwasserstoff-
15 Gemischs in einer Reaktionszone unter überkritischen Bedingungen in Gegenwart eines Katalysators, wobei die Kohlenwasserstoffe zumindest teilweise mit Wasser zu Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasserstoff reagieren;
 - e) Abkühlen des in Schritt d) erhaltenen Produktgemischs auf eine
20 Temperatur T_2 und Entspannen auf einen Druck p_2 , wobei das Produktgasgemisch bei der Temperatur T_2 und dem Druck p_2 in unterkritischem Zustand vorliegt;
 - f) Abtrennung der Gasphase von der flüssigen wässrigen Phase;
 - h) zumindest teilweise Rückführung der wässrigen Phase in die
25 Kompressionszone,wobei die Schritte a) bis g) kontinuierlich durchgeführt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der unpolare Kohlenwasserstoff ein Kohlenwasserstoff-Kraftstoff ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator katalytisch aktive Oxide, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus K_2O , MgO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CuO , NiO , ZnO , SiO_2 und deren Gemischen, enthält.
- 5
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Schüttung aus Katalysatorpartikeln in der Reaktionszone vorliegt.
- 10
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein katalytisch aktives Metall, ausgewählt aus Nickel, Platin, Cer, Gadolinium, Rhodium und Zirkonium, enthält.
- 15
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 und 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator in Form von mit katalytisch aktivem Material beschichteten Einbauten in der Reaktionszone vorliegt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt d) in Gegenwart von Wasserstoffperoxid durchgeführt wird.
- 20
8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 7, umfassend
- 25
- a) Hochdruckpumpe zum Fördern von Wasser;
- b) beheizbaren Reaktor zum Aufheizen des Wassers;
- 30
- c) Hochdruckpumpe zum Fördern des Kohlenwasserstoffs;
- d) Einrichtung zum Einspeisen des Kohlenwasserstoffs in das überkritische Wasser;
- e) beheizbarer Reaktor zum Reagierenlassen des überkritischen Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemischs, welcher eine Schüttung aus Katalysatorpartikeln oder mit katalytisch aktivem Material beschichtete Einbauten enthält;

- 11 -

- f) Einrichtung zum Kühlen des Produktgemischs;
 - g) Entspannungsventil zur Entspannung des Produktgemischs;
 - h) Phasenseparator zur Abtrennung der flüssigen wässrigen Phase von der Gasphase;
 - 5 i) Einrichtung zur Rückführung der flüssigen wässrigen, sowie Zu-, Ableitungen und Verbindungsleitungen zwischen den Teilen a) bis i) der Vorrichtung.
9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die
10 Reaktoren b) und e) Rohrreaktoren sind.
10. Verwendung von nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 hergestelltem Wasserstoff zum Betrieb einer Brennstoffzelle.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/14255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C01B3/38

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)
 IPC 7 C01B

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 practical, 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.
A	EP 0 742 172 A (AIR PROD & CHEM) 13 November 1996 (1996-11-13) claim 1 abstract	1-10
A	---	
A	GB 2 139 644 A (ICI PLC) 14 November 1984 (1984-11-14) claims 1,10 abstract	1-10
A	---	
A	DE 16 67 573 A (KOPPERS GMBH HEINRICH) 1 July 1971 (1971-07-01) claims 1,4; figures 1,2	1-10
A	---	
A	US 4 500 323 A (SIEGFRIED PETER ET AL) 19 February 1985 (1985-02-19) abstract	1-10

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

13 March 2003

Date of mailing of the international search report

01. 04. 2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

ULRIKA NILSSON / ELY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/14255

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0742172	A	13-11-1996	US 6303092 B1 16-10-2001
			US 6312658 B1 06-11-2001
			CA 2173423 A1 11-10-1996
			CA 2173802 A1 11-10-1996
			CA 2173809 A1 11-10-1996
			CA 2173810 A1 11-10-1996
			CA 2235928 A1 11-10-1996
			DE 69604227 D1 21-10-1999
			DE 69604227 T2 11-05-2000
			DE 69604438 D1 04-11-1999
			DE 69604438 T2 18-05-2000
			DE 69609755 D1 21-09-2000
			DE 69609755 T2 28-12-2000
			DE 69610134 D1 12-10-2000
			DE 69610134 T2 11-01-2001
			EP 1006079 A1 07-06-2000
			EP 0737648 A2 16-10-1996
			EP 0737646 A2 16-10-1996
			EP 0737647 A2 16-10-1996
			EP 0742172 A2 13-11-1996
			ES 2152450 T3 01-02-2001
			ES 2140744 T3 01-03-2000
			ES 2138770 T3 16-01-2000
			SG 59973 A1 22-02-1999
			SG 59974 A1 22-02-1999
			SG 59976 A1 22-02-1999
			US 6315973 B1 13-11-2001
US 6328945 B1 11-12-2001			
TW 406055 B 21-09-2000			

GB 2139644	A	14-11-1984	AU 2632684 A 11-10-1984
			CA 1227036 A1 22-09-1987
			NO 841347 A ,B, 08-10-1984
			NZ 207683 A 05-12-1986
			US 4618451 A 21-10-1986
			ZA 8402370 A 28-11-1984

DE 1667573	A	01-07-1971	DE 1667573 A1 01-07-1971

US 4500323	A	19-02-1985	DE 3133670 A1 17-03-1983
			DE 3133723 A1 31-03-1983
			AU 555890 B2 16-10-1986
			AU 8759882 A 03-03-1983
			CA 1220340 A1 14-04-1987

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14255

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C01B/38

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 C01B

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 ^o	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 742 172 A (AIR PROD & CHEM) 13. November 1996 (1996-11-13) Anspruch 1 Zusammenfassung ---	1-10
A	GB 2 139 644 A (ICI PLC) 14. November 1984 (1984-11-14) Ansprüche 1,10 Zusammenfassung ---	1-10
A	DE 16 67 573 A (KOPPERS GMBH HEINRICH) 1. Juli 1971 (1971-07-01) Ansprüche 1,4; Abbildungen 1,2 ---	1-10
A	US 4 500 323 A (SIEGFRIED PETER ET AL) 19. Februar 1985 (1985-02-19) Zusammenfassung -----	1-10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^o Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

"E" älteres Dokument, 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 anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"g" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. März 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

01.04.2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

ULRIKA NILSSON / ELY

INTERNATIONAL RESEARCH REPORT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/14255

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
EP 0742172	A	13-11-1996	US 6303092 B1 16-10-2001			
			US 6312658 B1 06-11-2001			
			CA 2173423 A1 11-10-1996			
			CA 2173802 A1 11-10-1996			
			CA 2173809 A1 11-10-1996			
			CA 2173810 A1 11-10-1996			
			CA 2235928 A1 11-10-1996			
			DE 69604227 D1 21-10-1999			
			DE 69604227 T2 11-05-2000			
			DE 69604438 D1 04-11-1999			
			DE 69604438 T2 18-05-2000			
			DE 69609755 D1 21-09-2000			
			DE 69609755 T2 28-12-2000			
			DE 69610134 D1 12-10-2000			
			DE 69610134 T2 11-01-2001			
			EP 1006079 A1 07-06-2000			
			EP 0737648 A2 16-10-1996			
			EP 0737646 A2 16-10-1996			
			EP 0737647 A2 16-10-1996			
			EP 0742172 A2 13-11-1996			
			ES 2152450 T3 01-02-2001			
			ES 2140744 T3 01-03-2000			
			ES 2138770 T3 16-01-2000			
			SG 59973 A1 22-02-1999			
			SG 59974 A1 22-02-1999			
			SG 59976 A1 22-02-1999			
			US 6315973 B1 13-11-2001			
			US 6328945 B1 11-12-2001			
			TW 406055 B 21-09-2000			

			GB 2139644	A	14-11-1984	AU 2632684 A 11-10-1984
CA 1227036 A1 22-09-1987						
NO 841347 A ,B, 08-10-1984						
NZ 207683 A 05-12-1986						
US 4618451 A 21-10-1986						
ZA 8402370 A 28-11-1984						

DE 1667573	A	01-07-1971	DE 1667573 A1 01-07-1971			

US 4500323	A	19-02-1985	DE 3133670 A1 17-03-1983			
			DE 3133723 A1 31-03-1983			
			AU 555890 B2 16-10-1986			
			AU 8759882 A 03-03-1983			
			CA 1220340 A1 14-04-1987			
