



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 18 005 T2 2005.07.07

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 0 987 054 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 18 005.8

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 113 065.9

(96) Europäischer Anmeldetag: 06.07.1999

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.03.2000

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 16.06.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 07.07.2005

(51) Int Cl.⁷: B01D 53/86

H01M 8/06, B01J 23/46

(30) Unionspriorität:
154434 16.09.1998 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB, IT

(73) Patentinhaber:
General Motors Corp., Detroit, Mich., US

(72) Erfinder:
**Borup, Rodney L., East Rochester, New York
14445, US; Skala, Glenn W., Churchville, New York
14428, US; Brundage, Mark A., Pittsford, New York
14534, US; Labarge, William J., Bay City, Michigan
48706, US**

(74) Vertreter:
**Manitz, Finsterwald & Partner GbR, 80336
München**

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Vorrichtung zur selektiven Entfernung von Kohlenmonoxid**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

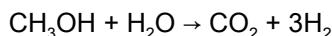
Beschreibung**Gebiet der Erfindung**

[0001] Diese Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Reduzieren der Menge von Kohlenmonoxid in einem an Wasserstoff reichen gasförmigen Gemisch durch bevorzugte Oxidation von Kohlenmonoxid.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Brennstoffzellen wurden für zahlreiche Anwendungen einschließlich elektrischen Kraftfahrzeuganlagen zum Ersatz von Innenverbrennungsmaschinen vorgeschlagen. Wasserstoff wird oft als der Brennstoff verwendet, und er wird zu der Anode der Brennstoffzellen angeliefert. Sauerstoff (als Luft) ist das Oxidationsmittel der Zelle und er wird zu der Kathode der Zelle angeliefert. Eine typische Brennstoffzelle ist im USPN 5 316 871 an Swathirajan, et al., beschrieben.

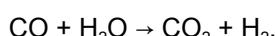
[0003] Der in der Brennstoffzelle verwendete Wasserstoff kann aus der Reformation von Methanol oder anderen organischen Verbindungen (z.B. Kohlenwasserstoffen) stammen. Unglücklicherweise enthält das Reformat unerwünscht hohe Konzentrationen an Kohlenmonoxid, welche den Katalysator der Anode der Brennstoffzelle rasch vergiften, und daher muß dies entfernt werden. Beispielsweise werden bei dem Methanol-Reformationsverfahren Methanol und Wasser (als Dampf) in idealer Weise umgesetzt, um Wasserstoff und Kohlendioxid entsprechend dieser Reaktion:



zu erzeugen.

[0004] Diese Reaktion wird heterogen innerhalb eines chemischen Reaktors durchgeführt, welcher die notwendige thermische Energie innerhalb einer Katalysatormasse liefert und tatsächlich ein Reformatgas ergibt, welches Wasserstoff, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und Wasser umfaßt. Ein solcher Reformer ist im USPN 4 650 727 an Vanderborgh beschrieben. Kohlenmonoxid (d.h. etwa 1-3 Mol-%) ist in der H₂-reichen Reformat/Austrittsströmung, welche aus dem Reformer austritt, enthalten, und muß entfernt oder auf sehr niedrige nicht-toxische Konzentrationen (d.h. weniger als etwa 20 ppm) reduziert werden, um Vergiftung der Anode zu vermeiden.

[0005] Es ist bekannt, daß das Kohlenmonoxid, der CO-Gehalt des Reformates, unter Verwendung einer Wassergas-Verschiebungsreaktion, ebenfalls bezeichnet als WGS oder Verschiebung, reduziert werden kann. In dem Verschiebungsreaktor wird Wasser (d.h. Dampf) zu der Methanolreformat/Austrittsströmung, welche aus dem Reformer austritt, in Anwesenheit eines geeigneten Katalysators zur Erniedrigung ihrer Temperatur und zur Erhöhung des Verhältnisses von Dampf zu Kohlenstoff hierin zugesetzt. Das höhere Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff dient der Erniedrigung des Kohlenmonoxidegehaltes des Reformates entsprechend der folgenden idealen Verschiebungsreaktion:



[0006] Einiges CO übersteht immer noch die Verschiebungsreaktion. In Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des Reformates und der Injektionsrate von Dampf kann der Kohlenmonoxidegehalt des den Verschiebungsreaktor verlassenden Gases so niedrig wie 0,5 Mol-% sein. Jedes rückständige Methanol wird zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff in dem Verschiebungsreaktor umgewandelt. Daher umfaßt die Austrittsströmung aus dem Verschiebungsreaktor Wasserstoff, Kohlendioxid, Wasser und etwas Kohlenmonoxid.

[0007] Die Verschiebungsreaktion reicht nicht aus, um den CO-Gehalt des Reformates ausreichend zu reduzieren (d.h. auf unterhalb etwa 20 ppm). Daher ist es erforderlich, Kohlenmonoxid aus der an Wasserstoff reichen Reformatströmung, welche den Reaktor verläßt, und vor der Zuführung hiervon in die Brennstoffzelle weiter zu entfernen. Es ist bekannt, den CO-Gehalt von H₂-reichem Reformat, welches den Verschiebungsreaktor verläßt, durch eine sogenannte "PROX"-Reaktion (d.h. bevorzugte Oxidation) weiter zu reformieren, die in einem geeigneten PROX-Reaktor durchgeführt wird. Der PROX-Reaktor umfaßt ein Katalysatortbett, das bei Temperaturen betrieben wird, welche die bevorzugte Oxidation des CO durch Luft in Anwesenheit von H₂O jedoch ohne Verbrauch/Oxidation von wesentlichen Mengen des H₂ fördern. Die PROX-Reaktion ist:



[0008] Oftmals ist das erforderliche O_2 für die PROX-Reaktion etwa das 2-fache der zur Umsetzung des CO in dem Reformat erforderlichen stöchiometrischen Menge. Falls die Menge von O_2 überschüssig ist, ergibt sich übermäßiger Verbrauch von H_2 . Falls andererseits die Menge von O_2 nicht mehr als die erforderliche stöchiometrische Menge ist, tritt unzureichende CO-Oxidation auf. Das PROX-Verfahren ist in einem Dokument mit dem Titel beschrieben: "Methanol Fuel Processing For Low Temperature Fuel Cells", veröffentlicht in Program and Abstracts of the 1988 Fuel Cell Seminar, 23.-26. Oktober 1988, Long Beach, Calif., und unter anderem im US-Patent an Vanderburgh et al. 5 271 916 und im US-Patent an Meltser et al. 5 637 415. Die USPN 5 271 916, 5 637 415 und 5 316 871 werden hier unter Bezugnahme vollständig aufgenommen.

[0009] PROX-Reaktoren können sein: entweder (1) adiabatisch (d.h. worin die Temperatur des Katalysators während der Oxidation des CO ansteigen gelassen wird), oder (2) isothermisch (d.h. worin die Temperatur des Katalysators im wesentlichen konstant während der Oxidation des CO gehalten wird). Das adiabatische PROX-Verfahren schließt typischerweise eine Anzahl von aufeinanderfolgenden Stufen ein, welche fortschreitend den CO-Gehalt reduzieren. Die Temperatursteuerung ist in adiabatischen Systemen wichtig, da bei zu starkem Anstieg der Temperatur eine umgekehrte Wassergas-Verschiebungsreaktion (RWGS) auftreten kann, welche typischerweise mehr CO erzeugt. Das isotherme Verfahren kann die gleiche CO-Reduktion wie das adiabatische Verfahren erzeugen, jedoch in weniger Stufen (z.B. in einer oder zwei Stufen) und ohne Berücksichtigung der umgekehrten Verschiebungsreaktion.

[0010] In jedem Falle (d.h. adiabatisch oder isothermisch) wird eine kontrollierte Menge von O_2 (d.h. als Luft) mit dem aus dem Verschiebungsreaktor austretenden Reformat gemischt, und das Gemisch wird durch einen geeigneten PROX-Reaktor geschickt.

[0011] Das Dokument EP-A-0 764 466 beschreibt ein Verfahren entsprechend dem Oberbegriff von Anspruch 1 und eine Brennstoffzellenvorrichtung gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 17. Katalysatormaterialien, welche einen Zeolith vom A-Typ umfassen, der wenigstens ein Metall, ausgewählt aus der aus Pt, Pd, Ru, Au, Rh und Ir oder eine Legierung von zwei oder mehr Metallen bestehenden Gruppe, trägt, werden beschrieben.

[0012] Das Dokument US-A-4 994 247 beschreibt ein Verfahren gemäß dem Oberbegriff von Anspruch 11 und spezifisch ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysatormaterials, welches eine Zusammensetzung von Ir-Metall, Fe-Oxid und TiO_2 umfaßt. Das Verfahren schließt die Behandlung des Materials mit einem reduzierenden Gas unter solchen Bedingungen ein, daß das Material aktiviert wird, d.h. um das Material als Katalysator für die Reaktion von CO und O_2 zu CO_2 bei etwa 20°-30°C aktiv zu machen und um die zuvor genannte Zusammensetzung zu erhalten. Als das reduzierende Gas kann eine Anzahl von Gasen verwendet werden. Bevorzugt wird praktisch reiner H_2 verwendet. Nach Behandeln des Materials mit dem reduzierenden Gas wird angenommen, daß Iridium im wesentlichen als Ir-Metall existiert, und daß Eisen im wesentlichen in den Oxidformen existiert.

Zusammenfassung der Erfindung

[0013] Die Erfindung ist in den Ansprüchen 1, 11 und 17 angegeben.

[0014] Es wird ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Behandlung eines an Wasserstoff reichen Gases zum Reduzieren des Kohlenmonoxidgehaltes hiervon durch Reaktion des Kohlenmonoxids in dem Gas mit einer ausreichenden Sauerstoffmenge zum Oxidieren wenigstens eines Teiles des Kohlenmonoxides in Anwesenheit eines Katalysators in einem gewünschten Temperaturbereich ohne praktische Reaktion von Wasserstoff bereitgestellt. Der Katalysator ist ein Katalysator auf Iridumbasis, das dispergiert und getragen auf einem Träger ist. Bei Anwesenheit des Katalysators wird Kohlenmonoxid in einem an Wasserstoff reichen Einspeisegas selektiv derart oxidiert, daß eine Produktströmung mit einem sehr niedrigen Kohlenmonoxidgehalt erzeugt wird.

[0015] Als ein Ergebnis wird der Pegel der Konzentration von Kohlenmonoxid auf einen Pegel unterhalb etwa 0,1 Vol.-%, erwünschterweise unterhalb etwa 0,01 Vol.-%, am meisten erwünscht unterhalb etwa 0,002 Vol.-% (20 ppm) und bevorzugt unterhalb etwa 0,001 Vol.-% (10 ppm) reduziert, während gleichzeitig der Verbrauch von Wasserstoffgas minimiert wird. Die molaren und volumenmäßigen Mengen werden hier untereinander austauschbar herangezogen, um die relativen Mengen der Bestandteile auszudrücken. Entfernung von Kohlenmonoxid bezieht sich auf die Oxidation oder Umwandlung von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid.

[0016] Wie früher angegeben, ist die primäre Reaktion, welche in dem Verfahren der Erfindung betroffen ist:



[0017] Wie ersichtlich ist, beträgt die stöchiometrische Menge von zur Reaktion mit Kohlenmonoxid erforderlichem Sauerstoff 0,5 Mol Sauerstoff pro Mol von Kohlenmonoxid. Um die Oxidation von praktisch der Gesamtmenge des Kohlenmonoxids zu fördern, wird überschüssiger Sauerstoff in einer Menge größer als ein Molverhältnis von 0,5 Mol Sauerstoff pro Mol an Kohlenmonoxid verwendet. Der verwendete Sauerstoff ist wünschenswerterweise eine ausreichende Menge, um praktisch die Gesamtmenge des Kohlenmonoxids mit minimaler Oxidation von Wasserstoff zu oxidieren. Das Molverhältnis von Sauerstoff (O_2) zu Kohlenmonoxid (CO) ist wünschenswerterweise geringer als etwa 3:1, am meisten erwünscht geringer als 2:1, bevorzugt geringer als 1:1 und optimal 0,5:1.

[0018] Bei Anwesenheit von Sauerstoff reagiert Wasserstoff wie folgt



[0019] Diese Reaktion ist unerwünscht, da sie wertvollen Wasserstoffbrennstoff verbraucht. Bei einem bevorzugten Verfahren werden optimale Katalysatorherstellung und Reaktionsbedingungen ausgewählt, um, in Kombination mit Iridiumkatalysator, im wesentlichen selektive Oxidation von CO mit minimaler Oxidation von H_2 bereitzustellen.

[0020] Die Erfindung liefert ein Verfahren zur selektiven Oxidation von Kohlenmonoxid bei Anwesenheit von Wasserstoff unter Verwendung einer neuen Kombination von Katalysatoren auf Iridumbasis, die auf feuerfesten Oxidträgern getragen sind. Die Erfindung stellt ebenfalls neue Verfahren zum Aktivieren der getragenen Iridium(Ir)-katalysatoren vor ihrer Verwendung zur selektiven Oxidation bereit. Das einzigartige Aktivierungsverfahren der Erfindung liefert das getragene Iridium in einen bevorzugten Wertigkeitszustand (Oxidationszustand) zur Verwendung bei der selektiven Umwandlung von Kohlenmonoxid. Schließlich stellt die Erfindung ein Brennstoffzellensystem bereit, welches die neuen Kombinationen von Iridium/Träger einschließt.

[0021] Gemäß einer Ausführungsform stellt die Erfindung Iridiumkatalysatoren bereit, welche auf einem feuerfesten Oxidträger getragen sind, wobei ein solches feuerfestes Oxid ein poröser anorganischer Metalloxidträger mit hoher Oberfläche ist, so daß, wenn der Iridiumkatalysator auf dem Träger dispergiert ist, eine hohe Oberfläche von Ir-Katalysator erreicht wird, wodurch der Vorteil der Ausnutzung des Ir im größtmöglichen Ausmaß bereitgestellt wird. Solche feuerfesten Oxidträger haben typischerweise selbst überhaupt keine Aktivität. Die Träger der Erfindung sind poröse feuerfeste anorganische Oxide oder Keramikmaterialien. Diese Träger sind typischerweise relativ inert im Gegensatz zu Zeolithen, welche strukturell und hinsichtlich Aktivität unterschiedlich sind. Poröse feuerfeste Oxidträger, einschließlich gamma- und delta-Aluminiumoxid, sind im USPN 4 303 552 beschrieben, welches unter Bezugnahme hier vollständig aufgenommen wird.

[0022] Übliche Trägermaterialien, welche in der Erfindung verwendet werden können, sind: MgO , CaO , Ca_2SiO_4 , BaO , Ca_3SiO_5 , ZrO_2 , CeO_2 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , ThO_2 , alpha-, delta-, gamma- und theta-Aluminiumoxid (Al_2O_3), Kombinationen wie theta/delta- und gamma/delta-Siliziumdioxide und Silikate, Natriumborsilikat, TiO_2 , MgAl_2O_4 , MgCr_2O_4 , ZnCr_2O_4 , ZnAl_2O_4 , CaSiO_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Ton wie Bentonit.

[0023] Unter den Katalysatorträgern sind feuerfeste Oxidmaterialien, welche kristallin sind, andere sind amorph, relativ nicht-strukturiert oder nicht vollständig kristallin. Zu den bevorzugten Trägern gehören Aluminiumoxid (Al_2O_3), einschließlich, nicht beschränkt auf gamma- Al_2O_3 , alpha- Al_2O_3 , theta- Al_2O_3 und delta- Al_2O_3 . Ein anderer bevorzugter Träger ist Natriumborsilikat, NaBSiO_4 . Oberflächen reichen von etwa $260 \text{ m}^2/\text{Gramm}$ für amorphe kolloidale Aluminiumoxide, welche als Bindemittel brauchbar sind, bis zu weniger als $5 \text{ m}^2/\text{g}$ für andere feuerfeste Oxide. Beispielhafte Kombinationen werden wie folgt in Gewichtsprozentsätzen angegeben: 45% alpha-Aluminiumoxid ($3 \text{ m}^2/\text{g}$), 45% gamma-Aluminiumoxid ($100 \text{ m}^2/\text{g}$) und 10%-Bindemittel (kolloidales Aluminiumhydroxidgel mit hoher Oberfläche); 45% delta ($100 \text{ m}^2/\text{g}$), 45% gamma und 10% Bindemittel; 90-98% Aluminiumoxid (alpha, delta, gamma, theta und Mischungen hiervon) und 2-10% Bindemittel aus Bentonitton oder einem Aluminiumoxid. Die Übergangs-Aluminiumoxide delta, gamma und theta werden untereinander austauschbar verwendet. Das Aluminiumoxid und Natriumborsilikat kann in einer Mischung zusammen verwendet werden, beispielsweise 30% delta- Al_2O_3 und 70% Natriumborsilikat.

[0024] Bei einer Ausführungsform der Erfindung wird der Iridiumkatalysator in einer Weise hergestellt, welche den Durchschnittsoxidationszustand des Iridiums (Ir) so anliefert, daß er geringer als +6 ist. Bevorzugt liegen

wenigstens zwei Drittel des Iridiums mit einem Wertigkeitszustand weniger als +6 vor. Mehr erwünscht beträgt der Durchschnitts-Wertigkeitszustand des Iridiums weniger als +2 und größer als -1. Es wird bevorzugt, daß mehr als die Hälfte des in dem Katalysator vorliegenden Iridiums in einem Zustand von metallischem Iridium vorliegt. Die Menge von Iridium relativ zu der Menge des Trägers ist vorteilhafterweise niedrig, und sie kann weniger als 3 Gew.-% des kombinierten Gewichtes von Iridium und Träger ausmachen. Wie dies auf dem Fachgebiet typisch ist, werden der Ausdruck "Wertigkeitszustand" und "Oxidationszustand" untereinander austauschbar verwendet.

[0025] Die Erfindung liefert ebenfalls ein neues Verfahren zur Aktivierung des Träger-Iridiumkatalysators vor seiner Verwendung zur selektiven Oxidation, um Iridium zu liefern, das die oben beschriebenen gewünschten Merkmale hat. Das Iridium wird auf dem feuerfesten Oxidträger dispergiert, und dann wird der Träger-Iridiumkatalysator dadurch aktiviert, daß er mit einem gasförmigen Medium, welches Wasserstoff und Methanol umfaßt, wobei die Volumenmenge von Wasserstoff größer als diejenige des Methanols ist, bei einer erhöhten Temperatur und für eine ausreichende Zeit kontaktiert, um zu bewirken, daß der dominante Peak bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie des Iridiums sich zu einem Wert verschiebt, welcher Iridium im metallischen Zustand entspricht. Wünschenswerterweise umfaßt das gasförmige Medium bis zu etwa 5% Methanol, etwa 50 Vol.-% Wasserstoff, und als Rest eines oder mehrere Gase, ausgewählt aus der Gruppe, die aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser besteht.

[0026] Bei dem Verfahren der Erfindung ist Methanol bevorzugt in einer Volumenmenge von 0,5% bis 2% vorhanden. Bei dem Verfahren der Erfindung erfolgt die Aktivierung bevorzugt bei einer Aktivierungstemperatur, welche wenigstens 180°C beträgt und am meisten bevorzugt liegt sie in einem Bereich von 240-260°C, und am meisten bevorzugt bei etwa 260°C. Die Aktivierung wird wünschenswerterweise für eine Zeit bis zu etwa 2 Stunden durchgeführt.

[0027] Nach Aktivierung wird der Katalysator auf Ir-Basis für die selektive Umwandlung (Oxidation) von Kohlenmonoxid bei einer Temperatur in dem Bereich von etwa 80°C bis etwa 300°C verwendet, und wünschenswerterweise ist die Temperatur etwa 150°C bis etwa 300°C und bevorzugt etwa 210°C bis etwa 260°C. Der Druck ist nicht kritisch und extremer Druck ist nicht erforderlich. Geeigneterweise kann ein Druck in dem Bereich von 1 atm bis 3 atm Absolutdruck verwendet werden.

[0028] Das Verfahren liefert bequemerweise einen breiten Bereich von Temperatur und Druck, innerhalb derer die wesentliche Umwandlung (Oxidation) von Kohlenmonoxid auftritt, so daß die Notwendigkeit zur Einhaltung von starren Parametern vermieden wird. Das Verfahren erlaubt ebenfalls einen relativ breiten Bereich von Sauerstoffkonzentration. Die Erfindung stellt ebenfalls die Umwandlung von CO sehr rasch unter Anwendung einer Aufenthaltszeit in der Größenordnung von 10 bis 50 Millisekunden bereit. Dies sind wichtige Vorteile im Zusammenhang mit einer im Fahrzeug befindlichen Stromanlage.

[0029] Das Verfahren wird geeigneterweise in einem Reaktor durchgeführt, welcher Teil eines Brennstoffzellensystems bildet. Das System umfaßt eine Quelle von hergestelltem oder erzeugtem Gas, das an Wasserstoff reich ist, einen Reaktor zum Liefern einer an Wasserstoff reichen Produktströmung, welche einen reduzierten Kohlenmonoxide Gehalt hat, und eine Brennstoffzelle, welche die in dem Reaktor gebildete Produktströmung verbraucht, um elektrische Energie zu erzeugen. Dies wird mehr im einzelnen unten beschrieben.

[0030] Der bevorzugte Katalysator/Träger der Erfindung wird verwendet, um eine Brennstoffströmung mit niedrigem Kohlenmonoxide Gehalt und hohem Wasserstoffgehalt für eine Brennstoffzelle zu liefern. Daher stellen die Kombinationen Iridium/Träger der Erfindung einen wesentlichen Teil eines Brennstoffzellensystems dar. Das Gesamtsystem umfaßt Einrichtungen zum Anliefern einer Strömung, bestehend aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, welche an Wasserstoff auf einer Volumenbasis im Vergleich zu Kohlenmonoxid reich ist. Die Einrichtungen zur selektiven Oxidation umfassen einen Reaktor, der eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß begrenzt, einen auf einem Träger getragenen Iridiumkatalysator, der so angeordnet ist, daß die zwischen dem Einlaß und dem Auslaß durchtretende Strömung ihn kontaktiert. Ebenfalls eingeschlossen sind Einrichtungen zum Halten der Reaktionskammer auf einer Temperatur in einem gewünschten Bereich, um die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid bevorzugt zu katalysieren, wodurch der Volumengehalt von Kohlenmonoxid herabgesetzt wird. Die Einrichtung zur Oxidation schließt das Iridium ein, das durch den durchschnittlichen Oxidationszustand gekennzeichnet ist, der weniger als +6 beträgt, und der Träger ist als ein feuerfestes Oxid charakterisiert, alle wie oben beschrieben. Eine Brennstoffzelle ist in dem System enthalten, und sie steht in Fluidströmungsverbindung mit dem Auslaß der Reaktionskammer. Die Brennstoffzelle ist konstruiert und angeordnet, um an Wasserstoff reiche Strömung, welche den reduzierten Volumengehalt an Kohlenmonoxid aufweist, zu verbrauchen, wodurch elektrische Energie angeliefert wird.

[0031] Zusätzlich wird die von der Brennstoffzelle gelieferte elektrische Energie letztlich in mechanische Energie für den Antrieb von Fahrzeugen benutzt. In diesem Fall umfaßt ein Kreislauf eine Brennstoffzelle und einen Elektromotor, der so konstruiert und angepaßt ist, daß er elektrische Energie von der Brennstoffzelle annimmt und die elektrische Energie in mechanische Energie, erzeugt von dem Elektromotor, umwandelt. Eine Batterie ist angeordnet, um von der Brennstoffzelle als Teil des Kreislaufes angelieferte elektrische Energie anzunehmen und zu speichern. Schließlich ist die Antriebsachse so konstruiert und angeordnet, daß die Räder eines Fahrzeugs sich drehen, wenn die Achse an den Elektromotor eingekuppelt wird. Das Verfahren der Erfindung liefert einen relativ kompakten Reaktor für effektive Oxidation von Kohlenmonoxid in realer Zeit zur Unterstützung der Energieanforderungen des Elektromotors.

[0032] Wie sich aus der Beschreibung der oben beschriebenen Katalysator/Träger, der Aktivierungsmethode und dem Brennstoffsystem ergibt, liefert die Erfindung effektive und selektive Umwandlung von Kohlenmonoxid innerhalb eines Gesamtsystems, das für kommerzielle Anwendung geeignet ist. In diesem Zusammenhang, der Katalysator/Träger, der Reaktor, in welchem er angeordnet ist, und das Gesamtbrennstoffzellensystem sind über einem breiten Bereich von Temperaturen und Drücken einsetzbar, so daß in bequemer Weise eine Einspeiseströmung für zahlreiche kommerzielle Anwendungen bereitgestellt wird.

[0033] Eine Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung einer an Wasserstoff reichen Gasströmung mit einem Kohlenmonoxidegehalt, der auf einen zur Verwendung in einer Brennstoffzelle geeigneten Pegel reduziert ist.

[0034] Eine andere Aufgabe ist die Bereitstellung einer an Wasserstoff reichen Strömung, welche die Anforderungen für direkte Verwendung in einer Brennstoffzelle erfüllt, der wirtschaftlich und effizient erzeugt wird und der nach einem Verfahren und in einer Vorrichtung erzeugt wird, die für den Einbau in eine Fahrzeugstromanlage fähig sind. Vorteilhafterweise liefert die Erfindung Kohlenmonoxidoxidation (Umwandlung) mit einem überraschend niedrigen Wert an Wasserstoffoxidation.

[0035] Diese und andere Aufgaben, Merkmale und Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen, den anhängenden Ansprüchen und den anliegenden Zeichnungen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0036] [Fig. 1](#) zeigt schematisch ein PROX-System wie bei der vorliegenden Erfindung.

[0037] [Fig. 2](#) zeigt schematisch die aufeinander gestapelten Substratteile, welche eine Schicht von feuerfestem Oxid besitzen, welche den Katalysator auf Ir-Basis der Erfindung trägt.

[0038] [Fig. 3](#) ist ein Diagramm der Kohlenmonoxidumwandlung als Funktion der Temperatur für einen Ir-Katalysator, der auf Aluminiumoxid getragen und mit Methanol zur Erzielung der Aktivierung wie in Beispiel I behandelt wurde.

[0039] [Fig. 4](#) ist ein Röntgenbeugungsspektrum, erzeugt durch die Anregung der analysierten Probe unter Verwendung von Aluminium-K-alpha-Röntgenbeugungsquelle. Dies zeigt die Geeignetheit der XPS-Methode zum Nachweis der Ir-Energiestufen.

[0040] [Fig. 5](#) ist ein Röntgenbeugungsspektrum, erzeugt durch die Aluminium-K-alpha-Methode wie in [Fig. 2](#) für einen Ir-Katalysator, der auf Aluminiumoxid getragen ist, vor der Aktivierung durch Methanolbehandlung.

[0041] [Fig. 6](#) ist ein Röntgenbeugungsspektrum, erzeugt durch die Aluminium-K-alpha-Methode wie in [Fig. 2](#) für einen Ir-Katalysator, der auf Aluminiumoxid getragen ist, nach der Aktivierung durch Methanolbehandlung.

[0042] [Fig. 7](#) ist ein Röntgenbeugungsspektrum, erzeugt durch die Aluminium-K-alpha-Methode wie in [Fig. 2](#) für einen Ir-Katalysator, der auf einem gemischten Oxidträger von delta-Aluminiumoxid und Natriumborsilikat getragen ist. Es erfolgte keine Methanolaktivierung für diesen Ir-Trägerkatalysator wie in Beispiel II.

[0043] [Fig. 8](#) ist ein Diagramm von Kohlenmonoxidumwandlung als Funktion der Temperatur für einen Ir-Katalysator, der auf Aluminiumoxid getragen ist, vor Aktivierung durch Methanolbehandlung wie im Vergleichsbeispiel.

[0044] [Fig. 9](#) zeigt die Auslaß-CO-Konzentration gegenüber der Aktivierungszeitdauer. (Beispiel III).

[0045] [Fig. 10](#) zeigt die Auslaß-CO-Konzentration, reduziert von einer Einlaßkonzentration von 6000 ppm unter Verwendung von 10% Luft bei verschiedenen Temperaturen. Die Leistungsfähigkeit von mehreren Trägern, welche 2 Gew.-% Iridium tragen, sind gezeigt.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0046] Der getragene Iridiumkatalysator der Erfindung ist zur Behandlung einer CO-Kontamination in einer H₂-reichen Strömung geeignet, unabhängig von dem Verfahren, durch welches eine solche Strömung erhalten wurde. Die Strömung kann aus Methanol oder anderen Kohlenwasserstoffen, z.B. einem Alkan C_nH_{2n+2}, oder aus anderen aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen hergestellt worden sein. Im Fall von solchen acyclischen Kohlenwasserstoffen schließen mehrere Stufen für die Herstellung vor der partiellen Oxidation in Luft die Reaktion mit Dampf und eine oder mehrere Wasser/Gas-Verschiebungsstufen ein, um die mit CO kontaminierte H₂-reiche Strömung zu erhalten, die in dem PROX-Reaktor durch den getragenen Iridiumkatalysator behandelt werden soll.

[0047] [Fig. 1](#) zeigt einen Einstufen-PROX-Reaktor 2, der eine Einlaßleitung 4, welche mit CO kontaminierte H₂-angereicherte Einspeisströmung zu dem Reaktor 2 führt, und eine Auslaßleitung 6 zum Abgeben von an CO sauberer H₂-angereicherter Strömung aus dem Reaktor 2 aufweist. Für Zwecke der Erläuterung der vorliegenden Erfindung ist der PROX-Reaktor 2 lediglich als ein Einstufenreaktor gezeigt. Jedoch ist dies so zu verstehen, daß die folgende Beschreibung in gleicher Weise auf jede von mehreren Stufen in einem Multistufenreaktor anwendbar ist. Die mit CO kontaminierte H₂-angereicherte Einspeisströmung, welche in den PROX-Reaktor 2 eintritt, wird mit Sauerstoff (d.h. Luft) gemischt, die in die Strömung vor dem PROX-Reaktor über das steuerbare Ventil 8 injiziert wird, und verläßt den PROX-Reaktor 2 mit einem signifikant niedrigeren Kohlenmonoxidgehalt. Das Steuerventil 8 kann durch andere Einrichtungen wie einen gepulsten Luftinjektor ersetzt werden.

[0048] Der PROX-Reaktor 2 ist ausgelegt, um sowohl die selektive Oxidation von CO bei Anwesenheit des Ir-Katalysators zu erleichtern als auch um die Reaktionskammer auf einer Temperatur in einem gewünschten Bereich zu halten. Der PROX-Reaktor 2 schließt Tragegliedersubstrate 10 ein, wie in

[0049] [Fig. 2](#) gezeigt. Trägersubstrate 10 haben jeweils eine erste Oberfläche 12, welche das katalytisch aktive Ir trägt, eine zweite Oberfläche 14 gegenüberliegend zu der ersten Oberfläche für den Wärmeübergang zu einem Kühlmedium. Durch diese Anordnung wird exotherme Wärme aus der CO-Oxidationsreaktion entfernt, wodurch der Katalysator auf einer gewünschten Temperatur oder einem Bereich von Temperaturen gehalten wird. Daher wirkt der PROX-Reaktor ebenfalls als Wärmetauscher.

[0050] Bei einem dynamischen Brennstoffzellensystem variiert die Strömungsrate des Reformates mit den Belastungsanforderungen, die an das Brennstoffzellensystem angelegt werden, und die Konzentration des Kohlenmonoxids in dem Reformat variiert mit der Strömungsrate des Reformates aus keinem anderen Grund als daß die Reaktionsaufenthaltszeit in dem Reformer-Verschiebungsreaktor variiert.

[0051] Ein Vorteil des Iridium-Trägerkatalysators der Erfindung ist, daß die Aufenthaltszeit (1/Raumgeschwindigkeit) zur Behandlung der Einspeisströmung sehr kurz ist. Dies ist für Realzeitverarbeitung zur Bereitstellung von Brennstoff an ein System, welches ein Fahrzeug vortreibt, unbedingt erforderlich, wie weiter unten erläutert.

[0052] Ein anderer Vorteil des Träger-Ir-Katalysators liegt darin, daß er durch Anwendung von konventionellen Waschbeschichtungsmethoden, welche für katalytische Konverter verwendet werden, hergestellt wird. Solche Arbeitsweisen schließen die nachträgliche Imprägnierung durch anfänglich vorhandene Feuchtigkeit oder durch Sprühdispersion von Katalysatorverbindung auf einen feuerfesten Träger ein. Bei einem alternativen Verfahren wird die Katalysatorverbindung zu der Aufschämmung des feuerfesten Oxids zugesetzt und auf ein Substrat zusammen mit der feuerfesten Oxidwaschbeschichtung aufgebracht. Die als Quelle des Iridiumkatalysators verwendete Iridiumverbindung ist ein Iridium-di-, -tri-, -tetra- oder -hexa-halogenid, oder ein Iridiumamin. Das Iridiumchlorid ist bevorzugt und es ist wasserlöslich. Am meisten bevorzugt ist Iridiumhexachlorid. Arbeitsweisen zur Herstellung von Waschbeschichtungen und zur Imprägnierung von Waschbeschichtungen mit Katalysatoren auf Metallbasis werden hier nicht angegeben und sie sind im USPN 5 202 299 mit dem Titel "Catalytic Washcoat for Treatment of Diesel Exhaust" und im USPN 5 114 901 mit dem Titel "Ceramic Coating for a Catalyst Support" beschrieben, wovon jede unter Bezugnahme hier vollständig aufgenommen ist.

[0053] Bei der Erfindung werden Metallträgersubstrate mit dem auf einer Oberfläche getragenen Ir-Katalysa-

tor hergestellt. Die Substrate werden in Luft auf bis zu 400°C für etwa 1-2 Stunden zur Präparierung der Oberflächen für bessere Haftung an dem feuerfesten Metalloxidträger erhitzt. Das feuerfeste Oxid wird auf die Oberfläche als eine Aufschlämmung (Waschbeschichtung) aufgetragen, dann getrocknet und bei etwa 400°C für 1 Stunde kalziniert, um es an Ort und Stelle zu fixieren. Dann wird ein Ir-Salz zu der Waschbeschichtung zugesetzt und an Ort und Stelle durch Trocknen oder Kalzinieren bei hoher Temperatur in der Größenordnung von 400°C fixiert.

[0054] Bei einer alternativen Ausführungsform wird das Metallsalz in die Aufschlämmung eingegeben und zu der Waschbeschichtung zugesetzt.

[0055] Kalzinieren kann vor und nach dem Auftrag des Metallsalzes erfolgen. Alternativ kann Kalzinieren nur nach Auftrag auf dem Träger erfolgtem Trocknen nach der Imprägnierung des Metallsalzes in den Träger, wie nach der Methode mit anfänglicher Feuchtigkeit, erfolgen.

Beispiel I:

[0056] Der neue Trägerkatalysator auf Iridumbasis der Erfindung wurde hergestellt und dann aktiviert. Die Herstellung begann durch Auftragen einer Waschbeschichtung auf einen Aluminiumoxidträger mit hoher Oberfläche auf einem rostfreien Stahl vom Typ 316. Die aufgetragene Aluminiumoxid-Waschbeschichtung wurde bei etwa 80°C getrocknet und dann bei etwa 500°C zum Fixieren der Waschbeschichtung an Ort und Stelle kalziniert. Die Zusammensetzung des Metallsubstrates hat sich als nicht kritisch herausgestellt, und Aluminiumlegierungen können ebenfalls verwendet werden. Als nächstes wurde der Iridiumkatalysator auf dem Aluminiumoxid mit hoher Oberfläche abgelagert und zum Fixieren der Waschbeschichtungsschicht an Ort und Stelle kalziniert, damit das Anhaften des Katalysators auf Iridumbasis an der Waschbeschichtung bewirkt wurde. Die zur Ablagerung des Katalysators verwendete Lösung war Iridiumchlorid, aufgelöst in Wasser. Das Aluminiumoxid war ein delta-Al₂O₃.

[0057] Nach dem Kalzinieren wurde der Katalysator aktiviert unter Verwendung eines gasförmigen Mediums, das etwa 50% Wasserstoff, etwa 0,5% Methanol enthielt, wobei der Rest des gasförmigen Mediums aus Stickstoff, Kohlenmonoxid, Wasser und Luft bestand. Mehr spezifisch, die Gaszusammensetzung war 48% Wasserstoff, 1,5% Sauerstoff, 6,5% Stickstoff, 0,5% Kohlenmonoxid, 34% Kohlendioxid, 8% Wasser. Diese Zusammensetzung ist einer Strömung eines typischen Reformatproduktes vergleichbar. Das Methanol wurde zu dieser Strömung zugesetzt, und der Methanolgehalt in diesem Beispiel betrug 0,5%.

[0058] Die Aktivierung wurde für eine Zeitspanne von etwa 2 Stunden bei einer Temperatur von etwa 260°C durchgeführt. Es wurde gefunden, daß niedrigere Aktivierungstemperaturen angewendet werden können, jedoch war die Aktivierung langsamer, so daß sie mehr Zeit erforderte. Zusätzlich wurde der Methanolgehalt auf 1% und 2% erhöht, ein Gehalt oberhalb von 2% verbesserte die Ergebnisse nicht.

[0059] Der Druck der Aktivierung betrug etwa 30 psig, und die Aufenthaltszeit der aktivierenden Zusammensetzung war etwa 50 Millisekunden. Die Aufenthaltszeit im Reaktor ist als 1 über dem Wert der Raumgeschwindigkeit definiert. Diese Aufenthaltszeit in der Größenordnung von 50 Millisekunden oder weniger gibt den sehr kompakten und kleinen Reaktor für die selektive Oxidation, der bei diesem Test verwendet wurde, wieder.

[0060] Der Katalysator, hergestellt und aktiviert wie oben angegeben, wurde dann als ein bevorzugter Oxidationskatalysator und in einem Reaktor für selektive Oxidation von Kohlenmonoxid in einer Wasserstoff enthaltenden Atmosphäre verwendet.

[0061] [Fig. 3](#) zeigt den Effekt der Temperatur auf die Auslaßkonzentration von Kohlenmonoxid. Der Versuch wurde mit variierten Einlaßkonzentrationen von Kohlenmonoxid und mit variierender Einlaßkonzentration von oxidierender Luft (Sauerstoff) durchgeführt. Die Bestandteile der behandelten Strömung waren dieselben wie für die Methanolaktivierung mit der Ausnahme, daß Methanol nicht eingeschlossen war. Die experimentelle Konfiguration war ein isothermer Flachplattenreaktor, so daß die exotherme Reaktionswärme entfernt wurde. Anders gesagt, der Reaktor war ebenfalls ein Wärmetauscher mit selektiver Oxidation, welche an einer ersten Oberfläche der den Iridiumkatalysator tragenden flachen Platte auftrat, und ein Wärmeübertragungsfluid kontaktierte die gegenüberliegende Oberfläche der flachen Platte, um den Katalysator auf einer konstanten Temperatur zu halten.

[0062] Bei einer Reihe von Versuchen betrug die CO-Einlaßkonzentration 0,65 mit 10% zugesetzter Luft. Andere Versuche wurden unter Reduzierung der Luftmenge und Erhöhung der Temperatur durchgeführt. Bei ei-

ner Temperatur von 200°C oder darüber wurde das CO bis herab zu weniger als 20 ppm oxidiert, dies war der gewünschte Wert. Bei einer Temperatur von etwa 230°C wurden 0,55% CO auf 10 ppm herabgesetzt, wobei 5% zugesetzte Luft angewandt wurden. Keine signifikante Erhöhung der CO-Auslaßkonzentration wurde bis zu etwa 260°C beobachtet. Mit 10% Luft und 0,65% Einlaß-CO war das Verhältnis von O₂:CO = 3:1. Bei 0,55 CO und 5% Luft war das Verhältnis von O₂:CO = 2:1.

[0063] Um die Vorteile der Aktivierungsmethode zu zeigen, wurde XPS-Analyse (Analyse mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie) an dem getragenen Iridiumkatalysator vor und nach der Aktivierung mit Methanol durchgeführt. Iridium hat zwei Übergänge, den Peak 4F7/2 und den Peak 4F5/2. Der Peak Ir4F7/2 ist der vorwiegende Ir-Peak, daher war er die Basis für die XPS-Analyse, welcher der dominante Peak für die relative Quantifizierung war. Der Peak bei 61,9 eV entspricht IrO₂. Ein Peak bei 60,5 eV entspricht Ir in dem metallischen Zustand. Dies wurde dadurch bestätigt, daß eine IrO₂-Probe gesputtert wurde. Das IrO₂ hatte einen Anfangspeak bei 61,9, und nach dem Sputtern hatte sich der Ir-Peak zu dem Wert, welcher metallischem Ir entspricht, bei 60,5 eV verschoben. [Fig. 4](#) zeigt die Ergebnisse des Nachweises der Eignung der XPS-Analyse unter Ausnutzung des überwiegenden Ir-Peaks. Der überwiegende Ir-Peak vor (IrO₂) lag bei etwa 61,9, und danach lag er bei etwa 60,5, was metallischem Ir entspricht und zeigt, daß eine Verschiebung leicht festgestellt werden konnte.

[0064] Basierend auf dieser Verifizierung wurde XPS an den getragenen Ir-Proben für eine Probe durchgeführt, wie sie vor der Aktivierung hergestellt worden war. Wie sich aus [Fig. 5](#) ergibt, hat nur ein gewisser Anteil des Ir einen Bindungsenergiezustand bei etwa 62,1 eV (59%), wobei dies der überwiegende Peak 4f7/2 ist. Hohe Werte von Ir gibt es ebenfalls bei einer höheren Bindungsenergie bei dem Peak 4f5/2 von etwa 66,6 (41%), was einen höheren Oxidationszustand wiedergibt. Siehe [Fig. 5](#).

[0065] Nach Aktivierung ist der Zustand des Ir wie in [Fig. 6](#) gezeigt. Nach der Aktivierung zeigt Ir einen überwiegenden Peak 4f7/2 bei 61,9 (78%). Zusätzlich liegt einiges des Ir auf einem höheren Bindungsenergiezustand vor, wiedergegeben durch den Peak 4f5/2 bei 66,5 (22%). Es ist offensichtlich, daß die Aktivierungsarbeitsweise den Bindungsenergiezustand wenigstens eines Teiles des Iridiums erniedrigt und die Reduzierung des Iridiums von einem höheren Oxidationszustand (Wertigkeitszustand) zu einem niedrigeren Oxidationszustand (Wertigkeitszustand) bewirkt. Daher sind die Vorteile der Aktivierungsarbeitsweise der Erfindung evident, da hierdurch die Bindungsenergie herabgesetzt und der Oxidationszustand (Wertigkeitszustand) des Iridiums erniedrigt wird.

[0066] Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie der Erfindung wurde durch Bestrahlung des getragenen Ir mit monoenergetischen Röntgenstrahlen und Analyse der aus der bestrahlten Probe emittierten Elektronen durchgeführt. Eine monochromatisierte Aluminium-K-alpha-Röntgenquelle wurde zur Stimulierung der Photoemission der analysierten Probe verwendet. Die emittierten Elektronen wurden mittels eines halbkugelförmigen Analysators mit einer Elektronenlinse analysiert. Die Bindungsenergie wurde aus der kinetischen Energie der emittierten Elektronen und der Energie der Röntgenquelle berechnet.

[0067] Eine Röntgenfleckgröße von 300 Mikron wurde mit einer 3,0 eV Schutzstrahlung zur Verhinderung von Probenaufladung angewandt.

Beispiel II:

[0068] Auf einem Träger getragenes Iridium wurde unter Verwendung einer Mischung von delta-Al₂O₃ und NaBSiO₄ (delta-Aluminiumoxid/Natriumborsilikat) als Träger hergestellt. Diese feuerfeste Oxidzusammensetzung wurde auf einer Oberfläche der zuvor beschriebenen Platten abgelagert. Als nächstes wurde die abgelagerte Waschbeschichtung getrocknet und dann zu ihrer Fixierung an Ort und Stelle kalziniert, wie in Beispiel I beschrieben. Als nächstes wurde die aufgelöste Iridiumchloridlösung auf den Waschbeschichtungsträger aufgebracht und zum Fixieren des Iridiumkatalysators an Ort und Stelle kalziniert. Der Katalysator dieses Beispiels hatte 2 Gew.-% Iridium und 98 Gew.-% Waschbeschichtungsträger. Der Waschbeschichtungsträger bestand aus 30 Gew.-% delta-Aluminiumoxid und 70 Gew.-% Natriumborsilikat.

[0069] Eine XPS-Analyse dieses getragenen Iridiumkatalysators wurde durchgeführt. Es wurde gefunden, daß der Oxidationszustand des Iridiums im Zustand wie hergestellt bereits annehmbar niedrig war, wobei 84 Gew.-% des Iridiums in dem metallischen Zustand vorlagen. Unter Bezugnahme auf [Fig. 7](#) ist ersichtlich, daß das XPS-Spektrum 84% metallisches Iridium (Ir 4f7/2) anzeigt, und daß nur 16% Iridium eine höhere Bindungsenergie (Ir 4f5/2) haben. Zusätzlich wurde gefunden, daß die BET-Oberfläche 71,8 Gramm pro Quadratmeter betrug; die Ir-Beladung war 0,18 Gramm pro Quadratmeter. Die induzierte gekoppelte Plasma-Atomemissions-

spektroskopie zeigte 3,7 % Ir. Die Elementarzusammensetzung stimmte mit den oben gefundenen Werten überein, und zeigt ebenfalls Mengen von anderen Bestandteilen, welche aufgrund der Exposition dieser Probe an Luft zu erwarten waren.

TABELLE 1

KATALYSATOR: 2% Ir/30% δ-Al₂O₃: 70% NaB₅SiO₄

Ergebnisse des chemischen Zustandes von Ir, % von Ir

<u>Probe</u>	<u>Ir-Metall</u>	<u>IrO₂</u>	<u>Peaks mit höherer Bindungsenergie</u>
PR8	84	-	16

BET SA: 71,8 m²/g

XRF (Ir-Beladungen): 0,18 m²/g

ICP-AES (induzierte gekuppelte Plasma-Atomemissionsspektroskopie): 3,7 % Ir

Halbquantitative Elementzusammensetzung, Atom-%, XPS, ausgenommen H

<u>Oberfläche</u>	<u>CO</u>	<u>Ir</u>	<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>Na</u>	<u>P</u>	<u>Andere</u>
PR8	14	56	0,5	22	3	1,9	2,2 Zn

Vergleichsbeispiel

[0070] Ein Aluminiumoxidträger, welcher einen Iridiummetallkatalysator trug, wurde nach der Methode, wie in Beispiel I beschrieben, mit der Ausnahme hergestellt, daß keine Methanolaktivierung durchgeführt wurde. Die-

ser auf Aluminiumoxid getragene Iridiumkatalysator zeigte einen XPS-Fingerabdruck vergleichbar zu demjenigen des vorherigen Aktivierungsdiagramms von Beispiel I. [Fig. 8](#) zeigt die Leistungsfähigkeit eines solchen auf Aluminiumoxid getragenen Iridiumkatalysators im Zustand, wie erhalten. Dieser Katalysator wurde einer an Wasserstoff reichen Strömung, welche das verunreinigende Kohlenmonoxid enthielt, ausgesetzt, wobei die Zusammensetzung wie zuvor mit Bezug auf Beispiel I beschrieben war. Dieser Katalysator zeigt im normalen Betrieb keine Änderung der Aktivität des Katalysators und dies steht in ausgeprägtem Gegensatz zu dem Diagramm der Auslaßkonzentration von Kohlenmonoxid gegenüber der Temperatur, welche mit Bezug auf Beispiel I ([Fig. 3](#)) beschrieben wurde.

Beispiel III

[0071] Eine andere Probe von 2% Iridium, getragen auf einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaBSiO}_4$, wurde hergestellt, und war die gleiche wie diejenige von Beispiel II. Diese Probe wurde einer Aktivierungsarbeitsweise unterworfen. Die Aktivierungsarbeitsweise war dieselbe wie sie mit Bezug auf Beispiel I beschrieben wurde. Die Leistungsfähigkeit dieser Probe veränderte sich nicht mit der Exposition gegenüber Methanol. [Fig. 9](#) zeigt, daß die Menge von CO in der Auslaßströmung sich nicht mit der Aktivierungszeit veränderte. Dies stimmt mit den XPS-Werten von Beispiel II überein, welche zeigen, daß der Wertigkeitszustand des Iridiums auf dem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NaBSiO}_4$ in einem bevorzugten Zustand war, so wie hergestellt ohne Aktivierung. Daher arbeitete dieser Katalysator im so hergestellten Zustand gut und erforderte keine Methanolaktivierung.

[0072] Andere Formulierungen von Träger-Iridiumkatalysatoren wurden entsprechend dem oben beschriebenen Verfahren der Beispiele und unter Verwendung von verschiedenen Kombinationen von feuerfesten anorganischen Oxidträgern eingesetzt. In allen Fällen wurde 2 Gew.-% Iridium mit 98 Gew.-% Träger eingesetzt. Die Ergebnisse der Untersuchung dieser anderen Trägerkatalysatoren für die Verminderung von Kohlenmonoxid sind in [Fig. 10](#) gezeigt. In [Fig. 10](#) gelten die durch Dreiecke dargestellten Werte für ein auf gamma-Aluminiumoxid getragenes Iridium; die durch Quadrate dargestellten Werte gelten für ein 45% gamma-, 45% delta-Aluminiumoxid mit 10% Bindemittel; die durch Kreise dargestellten Werte gelten für ein delta-Aluminiumoxid in Kombination mit einem Bentonit-Bindemittel; die durch ein x dargestellten Daten gelten für 45% gamma-, 45% delta-Aluminiumoxid und 10% Bindemittel; schließlich gelten die durch einen Diamanten (Rhombus) dargestellten Werte für eine bevorzugte Formulierung von 30% delta-Aluminiumoxid und 70% Natriumborsilikat. Die Leistungsfähigkeit von jedem dieser Katalysatorträger wurde für eine Vielzahl von Reaktionstemperaturen von 200°C bis hinauf zu 260°C überwacht. Der Träger aus delta-Aluminiumoxid/Natriumborsilikat zeigte gute Oxidationsselektivität für Kohlenmonoxid über einem breiten Temperaturbereich. Wie früher angegeben, erforderte der Waschbeschichtungsträger aus delta-Aluminiumoxid/Natriumborsilikat keine Methanolaktivierung. Seine Leistungsfähigkeit war über einem breiten Temperaturbereich gut. Gute Leistungsfähigkeit (Lieferung von 20 ppm Kohlenmonoxid als Auslaßgehalt) wurde unter Verwendung der meisten Träger erreicht, wenn die Temperatur etwa 220°C oder darüber betrug. Vorteilhafterweise ist eine Vielzahl von Trägern anwendbar, weil das Methanolaktivierungsverfahren der Erfindung ein getragenes Iridium für gute Oxidationsselektivität von Kohlenmonoxid unabhängig von dem eingesetzten Träger präpariert.

[0073] Die Erfindung zeigt, daß das Verfahren der Präparation des auf feuerfestem Oxid getragenen Iridiumkatalysators die Schlüsselbedeutung bei der Festlegung seiner nachfolgenden Effektivität für selektive Oxidation von Kohlenmonoxid in einer Wasserstoffströmung hat.

[0074] Vorteilhafterweise liefert die Erfindung eine an Wasserstoff reiche Strömung, welche die Erfordernisse zur Verwendung in einer Brennstoffzelle erfüllt, wobei diese wirtschaftlich und effizient erzeugt wird und nach einem Verfahren und in einer Vorrichtung erzeugt wird, welche in eine Kraftfahrzeug-Energieanlage eingebaut werden können.

[0075] Während diese Erfindung anhand von bestimmten Ausführungsformen hiervon beschrieben wurde, soll sie nicht auf die oben gegebene Beschreibung eingeschränkt werden, sondern lediglich durch den Umfang, der in den folgenden Ansprüchen angegeben ist, beschränkt werden.

[0076] Die Ausführungsformen der Erfindung, in denen ein exklusiver Eigentumsanspruch oder ein exklusives Privileg beansprucht wird, sind in den folgenden Ansprüchen definiert.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Behandeln eines Einspeisgases, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff umfaßt, welches umfaßt:

Umsetzen des Kohlenmonoxids in dem Einspeisgas mit einer ausreichenden Sauerstoffmenge zum Oxidieren wenigstens eines Teiles des Kohlenmonoxids in Anwesenheit eines auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger dispergierten Iridiumkatalysators derart, daß ein Produktgas mit einem volumetrischen Gehalt an Kohlenmonoxid, der geringer als derjenige des Einspeisgases ist, erzeugt wird,
dadurch gekennzeichnet, daß

der Katalysator aus einem auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger dispergierten Iridiumkatalysator besteht, und
ein Teil des Iridiums in einem metallischen Zustand ist und ein Teil des Iridiums in einem Wertigkeitszustand höher als metallisches Iridium ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Durchschnitts-Wertigkeitszustand des Iridiums geringer als 6 ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Iridium auf einem Träger getragen ist, der Aluminiumoxid (Al_2O_3) umfaßt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem das Iridium auf einem Träger getragen ist, der eine Mischung von Aluminiumoxid und Natriumborsilikat (NaBSiO_4) umfaßt.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem wenigstens 2/3 des Iridiums mit einem Wertigkeitszustand geringer als +6 vorliegt.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem der Durchschnitts-Wertigkeitszustand des Iridiums geringer als 2 und größer als -1 ist.

7. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem wenigstens 3/4 des Iridiums in einem metallischen Iridiumzustand vorliegen.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Reaktion im wesentlichen isotherm auf diesem Katalysator, der auf einer im wesentlichen konstanten Temperatur gehalten wird, durchgeführt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Reaktion bei einer Temperatur von 80°C bis 300°C durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei welchem die Reaktion bei einer Temperatur von 210°C bis 260°C durchgeführt wird.

11. Verfahren zum Behandeln eines Einspeisgases, das Kohlenmonoxid und Wasserstoff umfaßt, um die Menge von Kohlenmonoxid hierin zu reduzieren und ein Produktgas herzustellen, durch Umsetzen des Kohlenmonoxids mit Sauerstoff in Anwesenheit eines Katalysators, umfassend die Stufen:

a) Bereitstellen eines auf einem feuerfesten Oxidträger getragenen Katalysators;
b) Aktivieren des Katalysators durch Inkontaktbringen dieses Katalysators mit einem Wasserstoff enthaltenden gas-förmigen Medium bei einer erhöhten Temperatur und für eine ausreichende Zeit, um zu bewirken, daß der dominante Peak bei der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS) des Iridiums sich zu einem Wert verschiebt, welcher Iridium im metallischen Zustand entspricht; und
c) Behandeln dieses Einspeisgases mit dem aktivierte Katalysator von Stufe (b),
dadurch gekennzeichnet, daß
dieser Katalysator aus Iridium besteht, das auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger getragen ist; und
dieses gasförmige Medium weiter Methanol umfaßt, worin Wasserstoff die größte Volumenmenge dieses gasförmigen Mediums ausmacht und worin dieses Methanol in einer Menge von bis zu etwa 5 Vol.-% dieses gasförmigen Mediums vorliegt.

12. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem das gasförmige Medium etwa 50 Vol.-% Wasserstoff und als Rest ein oder mehrere Gase, ausgewählt aus der aus Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wassers bestehenden Gruppe, umfaßt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem Methanol in einer Volumenmenge von 0,5 bis 2 % vorliegt.

14. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Temperatur wenigstens etwa 180°C ist.

15. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem die Temperatur in einem Bereich von 180°C bis 260°C ist.

16. Verfahren nach Anspruch 11, bei welchem das Erhitzen für eine Zeit von bis zu etwa 2 Stunden durchgeführt wird.

17. Brennstoffzellensystem, umfassend:

- a. eine Quelle einer Strömung, die Wasserstoff und Kohlenmonoxid umfaßt, die auf Volumenbasis im Vergleich zu Kohlenmonoxid an Wasserstoff reich ist;
- b. Einrichtungen zum selektiven Oxidieren des Kohlenmonoxids in der Strömung, umfassend: (i) einen Reaktor (2), der eine Reaktionskammer mit einem Einlaß und einem Auslaß begrenzt; (ii) einen Iridiumkatalysator, dispergiert und getragen auf einem Träger innerhalb dieser Kammer und angeordnet zum Kontaktieren der zwischen dem Einlaß und dem Auslaß durchtretenden Strömung, wobei dieser Träger im wesentlichen aus einem feuerfesten anorganischen Oxid besteht; und
- c. eine Brennstoffzelle in Fluidströmungs-Verbindung mit dem Auslaß der Reaktionskammer und konstruiert und angeordnet zum Verbrauchen der Austrittsströmung bei der Erzeugung von elektrischer Energie, dadurch gekennzeichnet, daß diese Einrichtung zum selektiven Oxidieren von Kohlenmonoxid weiter ein Wärmeübertragungsmedium, angeordnet zum Abziehen von Wärme aus der Reaktionskammer zum Halten der Kammer auf einer vorbestimmten Temperatur zum bevorzugten Katalysieren der Oxidation von Kohlenmonoxid in der Strömung zum Erzeugen einer an Kohlenmonoxid verarmten Strömung, umfaßt; und dieser Katalysator aus einem auf einem feuerfesten anorganischen Oxidträger dispergierten Iridiumkatalysator besteht, und ein Teil des Iridiums in einem metallischen Zustand vorliegt und ein Teil des Iridiums in einem Wertigkeitszustand höher als metallisches Iridium vorliegt.

18. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 17, bei welchem der Träger ein Träger aus Aluminiumoxidbasis ist.

19. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 17, bei welchem der Träger eine Mischung von Aluminiumoxid und Natriumborsilikat ist.

20. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 17, bei welchem dieser Träger 30 Gew.-% $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und 70 Gew.-% NaBSiO_4 umfaßt.

Es folgen 7 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

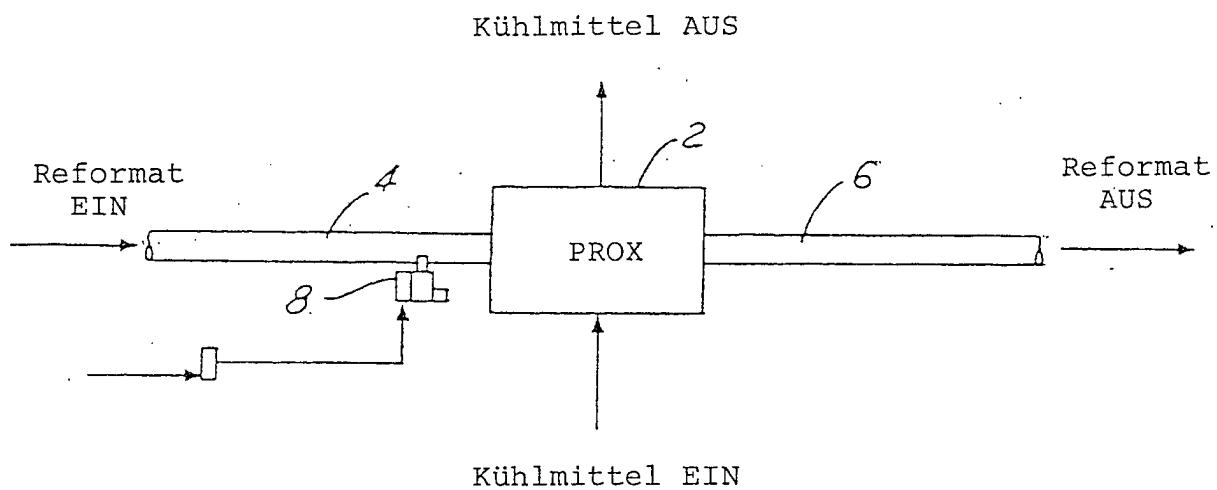


FIG. 1

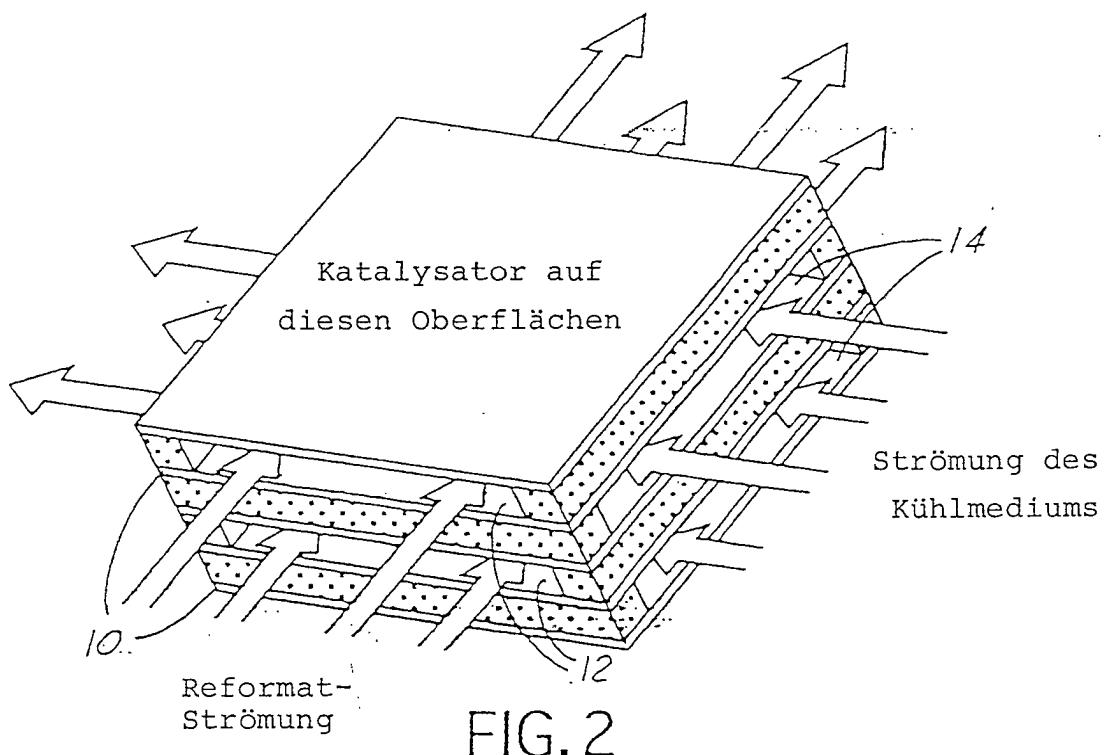
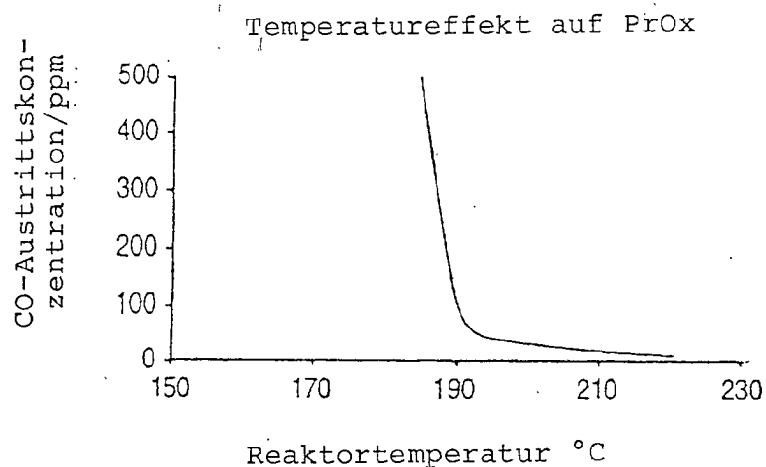
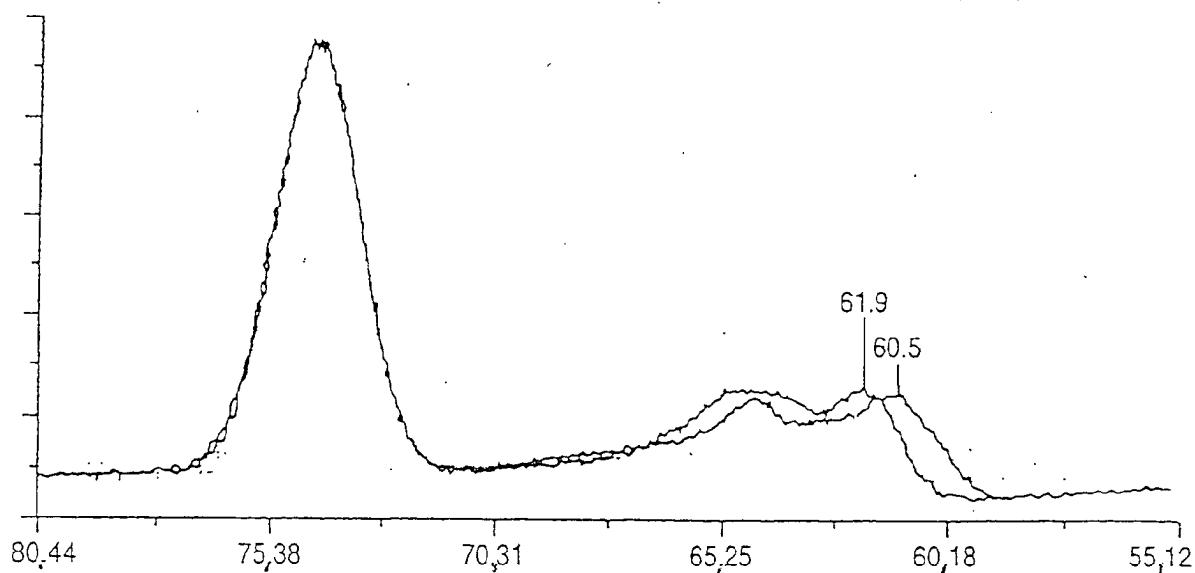


FIG. 2

FIG. 3

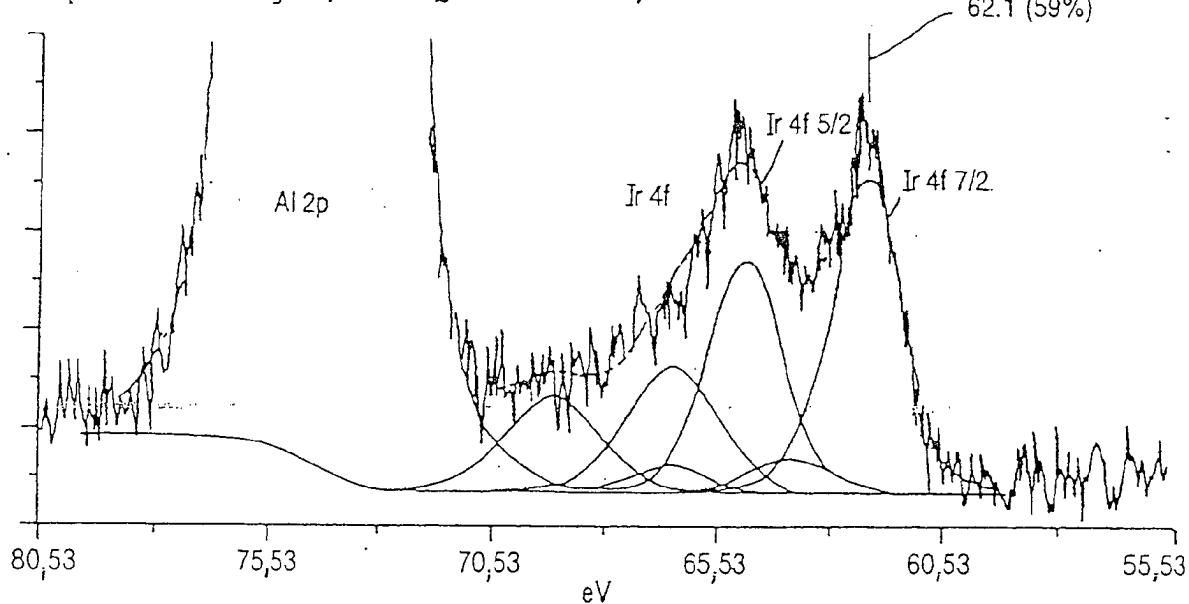
M-Sonde ESCA Konssole				
Bezeichn.	Fleck	RES	Schutz eV	Beschreibung
2_R2.MRS	300	1	3.0	#2 Ir auf Al2O3, abgekratzte rote Teilchen (nach SPUTTER)
2_R1.MRS	300	1	3.0	#2 Ir auf Al2O3, abgekratzte rote Teilchen

FIG. 4

M-Sonde, ESCA Konsole

Bezeichn.	Fleck	RES	Schutz eV	SCANS	Beschreibung
3_1.MRS	300 μ	1	3.0	200	#3 Ir Katalysator auf Al2O3-Waschbeschichtung (S)
BASELINE: 79.48 TO 59.08 eV					
#1:	62,13 eV	2,00 eV		10321,58 CTS	3,78%
#2:	63,85 eV	2,50 eV		1650,60 CTS	0,60%
#3:	66,55 eV	2,60 eV		5499,18 CTS	2,01%
#4:	64,93 eV	2,00 eV		7720,55 CTS	2,82% nicht aktiviert mit
#5:	66,65 eV	2,50 eV		1237,95 CTS	0,45% W/MeOH
#6:	69,35 eV	2,60 eV		4124,24 CTS	1,51%
#7:	74,61 eV	2,22 eV		242819,95 CTS	88,82%

3 Wiederholungen, CHI Quadrat = 1,5050

FIG.5

M-Sonde ESCA Konsole

Bezeichn.	Fleck	RES	Schutz eV	SCANS	Beschreibung
1_1. MRS	300 μ	1	3.0	200	#1 Ir auf Al2O ₃ , chemisch aktiviert mit W/MeOH
BASELINE: 79.22 TO 58.02 eV					
#1:	61,89 eV	2,00 eV		34466,56 CTS	10,92%
#2:	64,79 eV	2,00 eV		25849,58 CTS	8,19%
#3:	66,50 eV	3,00 eV		9732,21 CTS	3,08%
#4:	69,40 eV	3,00 eV		7298,98 CTS	2,31%
#5:	74,55 eV	2,10 eV		238281,89 CTS	75,49%

3 Wiederholungen, CHI Quadrat = 1,4511

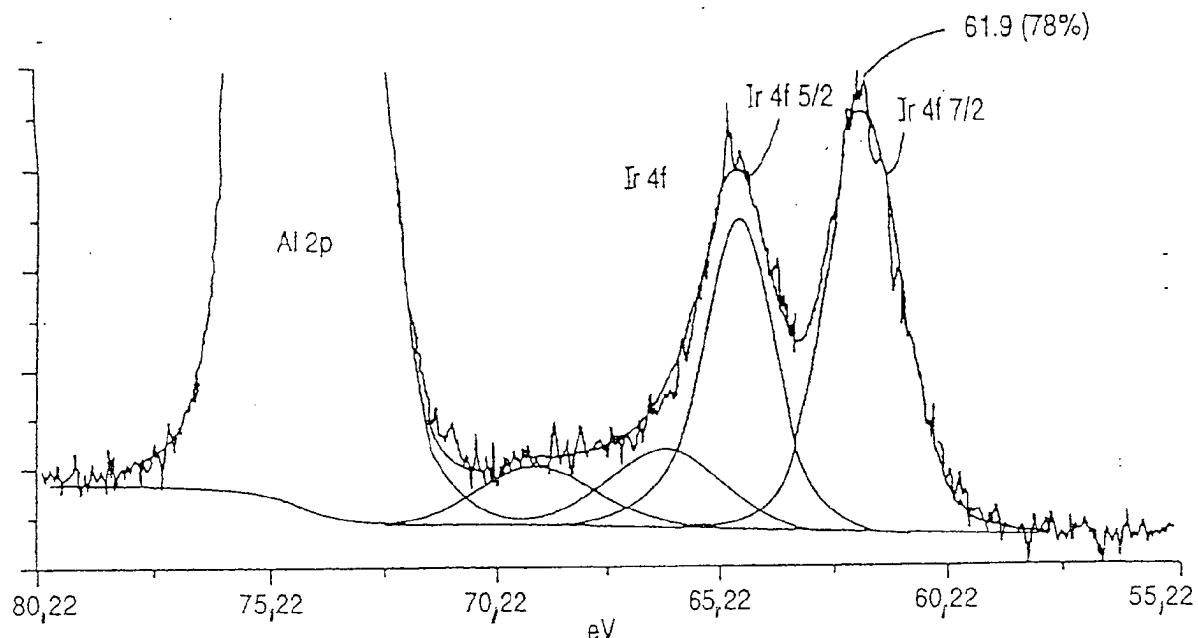


FIG. 6

Katalysat. 2% Ir/30% δ -Al₂O₃; 70% NaBSiO₄

M-Sonde ESCA Konsole

Bezeichn.	Fleck	RES	Schutz eV	SCANS	Beschreibung
PRS_1.MRS	300	1	3,0	200	PRS: 2% Ir; Al2O3; NaBSiO4; SS Platte
BASELINE: 78,77 TO 57,07 eV					
#1: 60,72 eV 2,25 eV 80269,35 CTS 18,48% #1998-00277					
#2: 63,67 eV 1,82 eV 53743,18 CTS 12,38%					
#3: 74,40 eV 2,07 eV 255021,70 CTS 58,73%					
#4: 72,62 eV 1,68 eV 20641,24 CTS 4,75%					
#5: 63,49 eV 3,00 eV 14766,88 CTS 3,40%					
#6: 66,44 eV 3,00 eV 9800,62 CTS 2,26%					

22 Wiederholungen, CHI Quadrat = 1,7760, Verschiebung = 0,47 eV

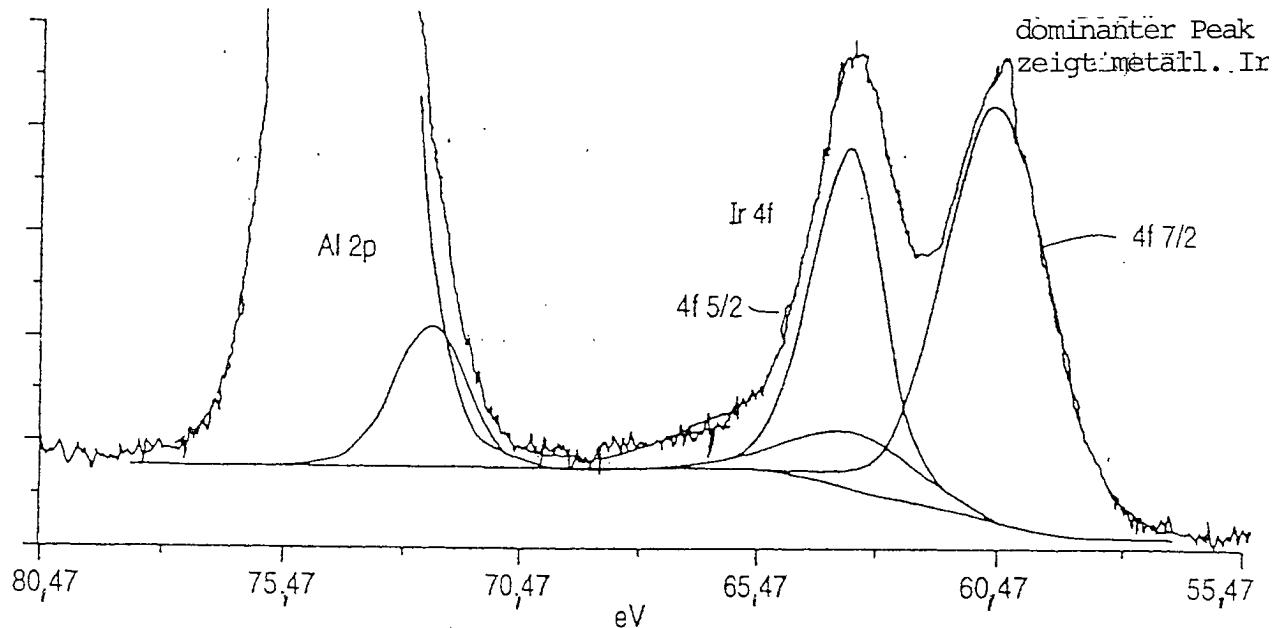
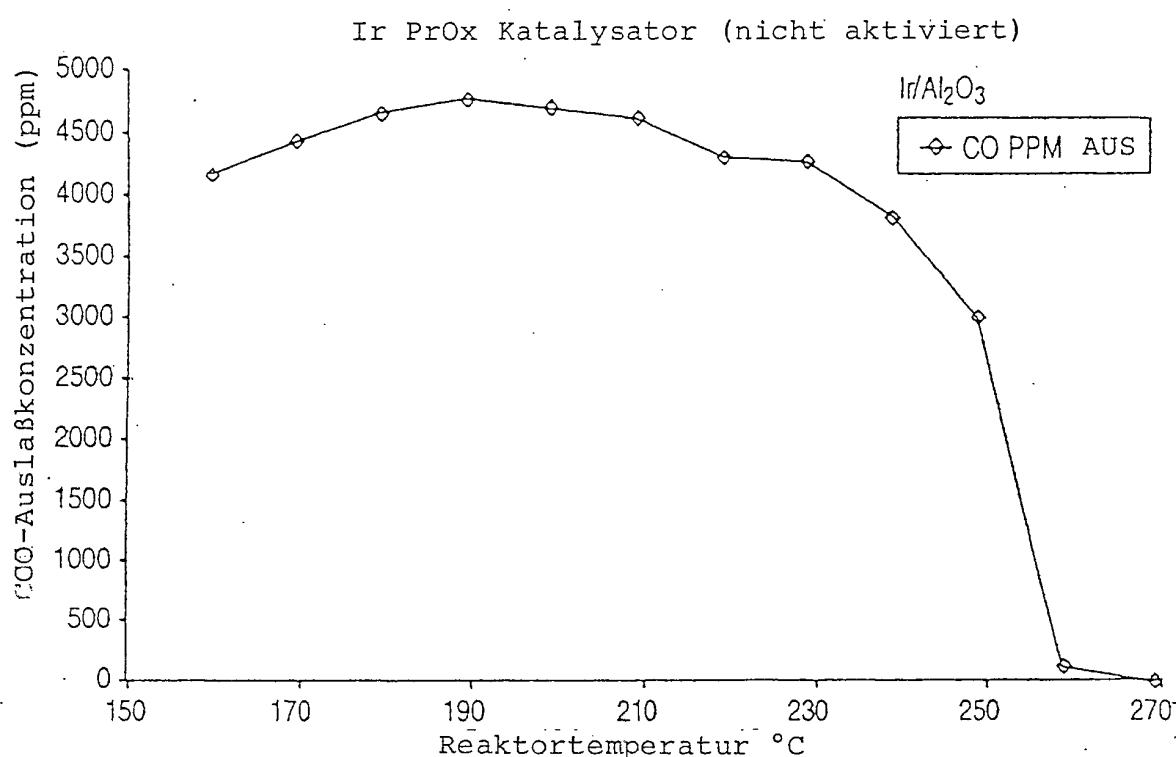
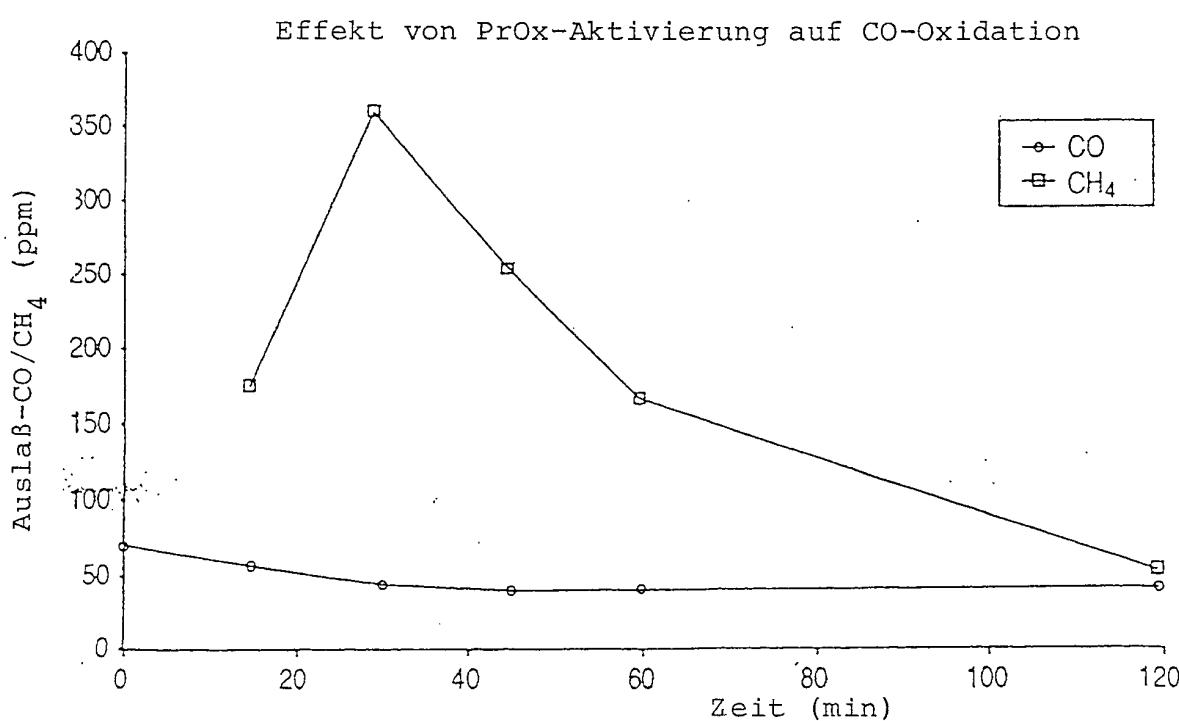
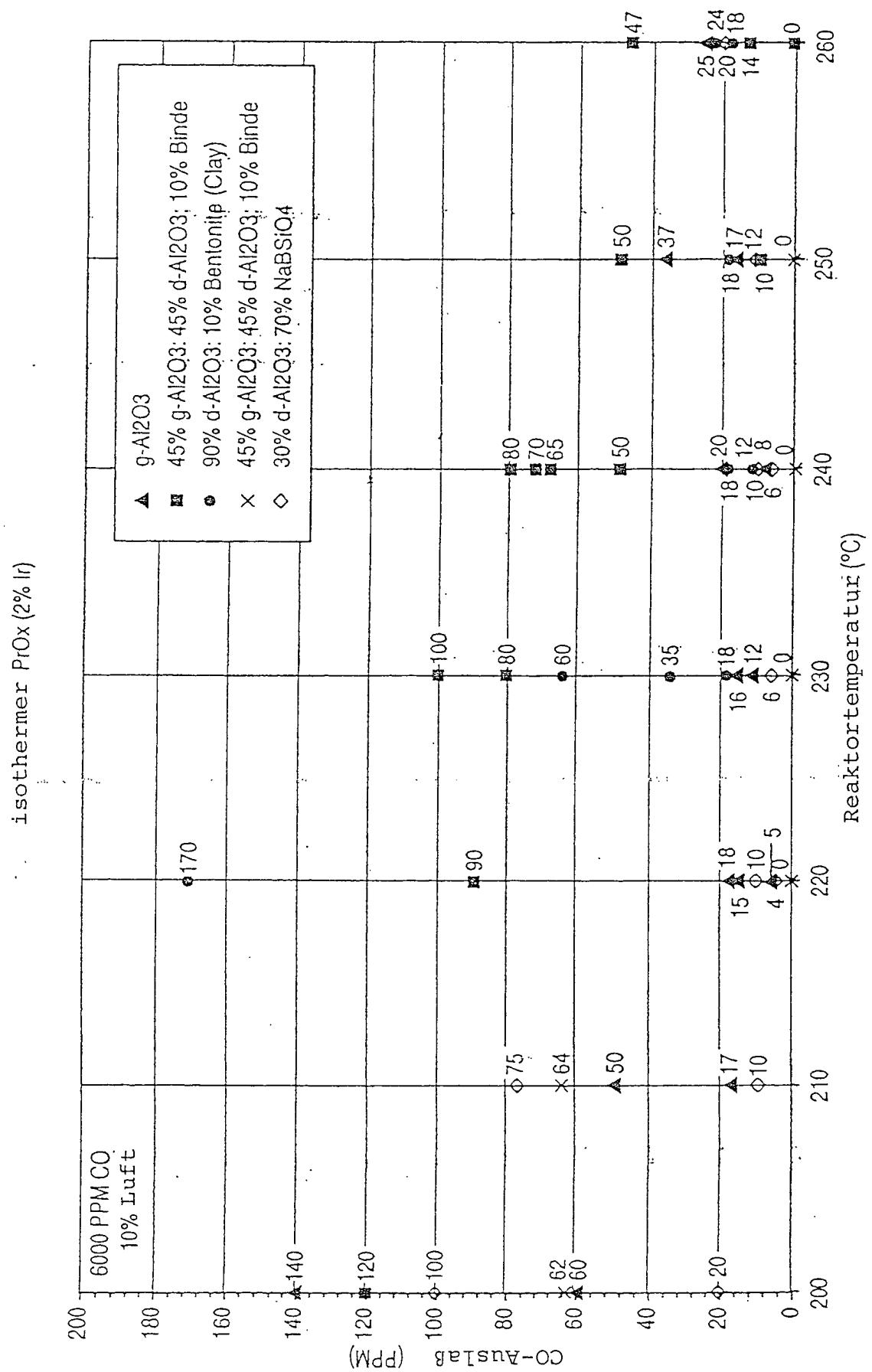


FIG. 7

FIG. 8FIG. 9

FIG. 10