



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 34 231 T2** 2007.03.29

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 102 628 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 34 231.7**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/17084**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 938 838.2**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2000/006295**

(86) PCT-Anmeldetag: **27.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **10.02.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **30.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **29.11.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **29.03.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 8/02** (2006.01)

**C01B 3/38** (2006.01)

**C01B 3/16** (2006.01)

**B01J 12/00** (2006.01)

(30) Unionspriorität:

**123779                      27.07.1998              US**

(73) Patentinhaber:

**Battelle Memorial Institute, Richland, Wash., US**

(74) Vertreter:

**Müller-Boré & Partner, Patentanwälte, European  
Patent Attorneys, 81671 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**TONKOVICH, Lee, Anna, Pasco, WA 99301, US;  
WANG, Yong, Richland, WA 99352, US; WEGENG,  
S., Robert, Richland, WA 99352, US; GAO, Yufei,  
Kennewick, WA 99336, US**

(54) Bezeichnung: **Thermische chemische Reaktionen**

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 eingelegt, 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]** Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren und eine Vorrichtung für thermische chemische Reaktionen. Genauer stellen das Verfahren und die Vorrichtung eine erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit für die thermische chemische Reaktion bereit.

**[0002]** Wie hierin verwendet, umfaßt der Begriff thermische chemische Reaktion(en) exotherme und endotherme chemische Reaktionen.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0003]** Thermische chemische Reaktionen, die exotherme und endotherme chemische Reaktionen umfassen, sind allgemein bekannt. Beispiele für thermische chemische Reaktionen umfassen Wasserstoff- und Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen, einschließlich Dampfreforming, homogener Wassergasreaktion und Verbrennung als allgemein bekannte Beispiele, sind aber nicht auf diese beschränkt. Diese Reaktionen werden gewöhnlich in der Gegenwart eines Katalysators bei Temperaturen von bis zu etwa 1000 °C durchgeführt. Da die intrinsische Kinetik der thermischen chemischen Reaktion viel schneller als die Wärmeübertragungsgeschwindigkeit zwischen dem Reaktionsbehälter und der Kühlvorrichtung oder der Umgebung ist, ist die Produktproduktionsgeschwindigkeit eingeschränkt. Eingeschränkte Produktionsgeschwindigkeiten können durch die Verweilzeit charakterisiert werden, die in üblichen Behältern für die thermische chemische Reaktion typischerweise Sekunden bis Minuten beträgt.

**[0004]** Beispielsweise wird die homogene Wassergasreaktion konventionell in Festbettreaktoren durchgeführt. Die homogene Wassergasreaktion der Umwandlung von Kohlenmonoxid und Wasser zu Kohlendioxid und Wasserstoff leidet unter Verweilzeiten von mehreren Sekunden (kinetisch gehindert), wenn sie in Festbettreaktoren durchgeführt wird.

**[0005]** Die theoretische Kinetik deutet auf mögliche Verweilzeiten in der Größenordnung von Millisekunden hin. Konventionelle Reaktoren weisen zwei Kinetikverzögerungsaspekte auf. Der erste ist eine Diffusionsbegrenzung, da Reaktanten in einen und aus einem Katalysator diffundieren, der poröse Kügelchen trägt, und der zweite ist eine Wärmeübertragungsbegrenzung, die eine Kombination aus den Wärmeübertragungsparametern (Leitung, Länge) von Katalysatorträgern und der Gesamtreaktorgeometrie (Form und Größe) ist. Da die homogene Wassergasreaktion bei einem Mehrreaktor-Kraftstoffverarbeitungssystem, das die verteilte Energieerzeugung mit Hilfe der Verwendung einer Kraftstoffzelle unterstützt, kritisch ist, besteht der Bedarf an einem kleineren Reaktor für eine homogene Wassergasreaktion.

**[0006]** Ein weiteres Beispiel ist ein konventioneller Methan-Dampfreforming-Reaktor, der Synthesegas bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von mehreren Sekunden and mit einem Effektivitätsfaktor von 0,01 bis 0,05 erzeugt, beschrieben von Adris, A., Pruden, B., Lim, C., J. Grace, 1996, On the reported attempts to radically improve the performance of the steam methane reforming reactor, Canadian Journal of Chemical Engineering, 74, 177–186. In einem typischen industriellen Verfahren wird das Verhältnis von Methan zu Dampf bei 3:1 gehalten, um die Koksbildung zu verhindern.

**[0007]** Bemühungen zum Verbessern der Wärmeübertragung zwischen dem Reaktionsbehälter und der Kühlvorrichtung haben nur zu mäßigen Verbesserungen der Produktproduktionsgeschwindigkeit geführt.

**[0008]** Daher besteht in der Technik der thermischen chemischen Reaktionen der Bedarf an einem Verfahren und einer Vorrichtung, wodurch die Wärmeübertragungsgeschwindigkeit zwischen dem Reaktionsbehälter und der Kühlvorrichtung erhöht wird und sich somit der theoretischen intrinsischen Kinetikgeschwindigkeit bei der Reaktion und Produktion genähert werden kann.

**[0009]** In US-A-4795618 wurde die Wärmeübertragung unter Verwendung eines Reaktionsbereichs und eines Wärmeübertragungsbereichs beschleunigt, wobei beide durch eine gasundurchlässige, stark wärmeleitfähige Zwischenschicht verbunden sind, wobei sowohl der Reaktionsbereich als auch der Wärmeübertragungsbereich ein poröses wärmeleitendes Material wie poröses Sintermetall umfassen.

**[0010]** In WO-A-9632188 werden ähnliche Prinzipien verwendet, aber ein zweiter Reaktionsbereich wird eher als ein Wärmeübertragungsbereich verwendet, so daß eine exotherme Reaktion in einem Reaktionsbereich

Wärme zu dem anderen Reaktionsbereich übertragen kann, wo eine endotherme Reaktion stattfindet.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0011]** Gemäß einem Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zum Erhalten eines Produkts bei einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit für eine thermische chemische Reaktion pro Reaktionskammervolumen einer Reaktionskammer (**102** oder **104**) mit einem Einlaß und einem Auslaß für eine thermische chemische Reaktion bereitgestellt, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:

- (a) das Leiten eines Reaktantenflusses durch einen porösen Einsatz innerhalb der Reaktionskammer (**103** oder **104**), wobei der Reaktantenfluß im wesentlichen vollständig durch den porösen Einsatz geleitet wird, wobei das Reaktionskammervolumen mit dem porösen Einsatz eine mittlere Porosität von weniger als 1 und eine Massentransportentfernung von nicht größer als 3 mm aufweist,
- (b) das Übertragen der Reaktionswärme durch den porösen Einsatz, wobei die Reaktionskammer (**102** oder **104**) eine Länge parallel zu einem Hauptreaktantenfluß aufweist, wobei die Länge weniger als oder gleich 15 cm (6 Inch) ist, und eine Höhe weniger als oder gleich 5 cm (2 Inch) aufweist, und
- (c) das Übertragen von Wärme durch eine Wärmeübertragungskammer in thermischem Kontakt mit dem Reaktionskammervolumen, wobei die Wärmeübertragungskammer einen Einlaß und einen Auslaß und einen offenen Raum zum Fluß einer Wärmeaustauschflüssigkeit umfaßt, und wobei die Wärme durch eine Wand zwischen der Wärmeübertragungskammer und der Reaktionskammer (**102** oder **104**) übertragen wird.

**[0012]** Gemäß einem anderen Aspekt der vorliegenden Erfindung wird ein Reaktor zum Erhalten einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit pro Reaktionsvolumen einer Reaktionskammer (**102** oder **104**) für eine thermische chemische Reaktion bereitgestellt, wobei der Reaktor:

- (a) einen porösen Einsatz innerhalb der Reaktionskammer (**102** oder **104**) umfaßt, wobei während des Betriebs ein Reaktantenfluß im wesentlichen vollständig durch den porösen Einsatz geleitet wird, wobei die Reaktionskammer (**102** oder **104**) mit dem porösen Einsatz eine mittlere Porosität von weniger als 1 und eine Massentransportentfernung von nicht größer als 3 mm aufweist, und
- (b) das Reaktionskammervolumen mit einem Einlaß und Auslaß eine Länge parallel zu einem Hauptreaktantenfluß aufweist, wobei die Länge weniger als oder gleich 15 cm (6 Inch) ist, und eine Höhe weniger als oder gleich 5 cm (2 Inch) aufweist.

**[0013]** Es hat sich herausgestellt, daß diese Merkmale mit der Reaktionskinetik in bezug auf die Wärmeübertragung bei einer Geschwindigkeit zusammenwirken, die ausreicht, um im wesentlichen eine Behinderung der Kinetik zu vermeiden. Diese Merkmale gelten sowohl für katalytische als auch nicht katalytische thermische chemische Reaktionen. Bei katalytischen chemischen Reaktionen ermöglicht die Zugabe eines Katalysators zu den porösen Einsatz eher den Fluß der Reaktanten an den Katalysatorbereichen vorbei, als daß sie die Reaktantenbewegung auf die Diffusion wie in konventionellen Systemen einschränkt. Somit werden gemäß der vorliegenden Erfindung für katalytische thermische chemische Reaktionen im wesentlichen beide Behinderungen der Kinetik verringert, was die Realisierung der theoretischen oder annähernd theoretischen Reaktionskinetik ermöglicht. Genauer weist ein gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellter Reaktor für homogene Wassergasreaktionen ein 1/10 bis 1/100 der Größe konventioneller Verarbeitungsanlagen bei gleicher Produktionsleistung auf.

**[0014]** Sowohl die Organisation als auch das Verfahren des Vorgangs, zusammen mit weiteren Vorteilen und Gegenständen davon, können am besten unter Bezugnahme auf die folgende Beschreibung in Verbindung mit den anhängenden Zeichnungen, wobei sich gleiche Referenzzeichen auf gleiche Elemente beziehen, verstanden werden.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0015]** **Fig. 1** ist ein Querschnitt einer Reaktionskammer und einer Wärmeaustauschkammer, die übereinander angeordnet sind.

**[0016]** **Fig. 1b** ist eine isometrische Darstellung einer Reaktionskammer und einer Wärmeaustauschkammer, die ineinandergesetzt sind.

**[0017]** **Fig. 2a** ist eine graphische Darstellung der prozentualen Selektivität gegenüber der Verweilzeit für eine Kohlenmonoxid-Konversion mit langer Kontaktzeit mit einem katalytischen porösen Pulvereinsatz.

[0018] [Fig. 2b](#) ist eine graphische Darstellung der prozentualen Selektivität gegenüber der Verweilzeit für eine Kohlenmonoxid-Konversion mit kurzer Kontaktzeit mit einem katalytischen porösen Pulvereinsatz.

[0019] [Fig. 3](#) ist eine graphische Darstellung der prozentualen Selektivität gegenüber der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten für eine Kohlenmonoxid-Konversion mit einem porösen beschichteten Metallschaumeinsatz.

[0020] [Fig. 4](#) ist eine graphische Darstellung der Methanumwandlung gegenüber der Temperatur für verschiedene Verweilzeiten bei einem Verhältnis von Dampf zu Methan von 2,5:1.

[0021] [Fig. 5a](#) ist eine graphische Darstellung der Umwandlung und Selektivität gegenüber der Zeit für n-Butan-Dampfreforming mit einem porösen Einsatz eines porösen Substrats mit einer Zwischenschicht und Katalysatormaterial.

[0022] [Fig. 5b](#) ist eine graphische Darstellung der Umwandlung und Selektivität gegenüber der Zeit für n-Butan-Dampfreforming mit einem regenerierten porösen Einsatz.

#### BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORM(EN)

[0023] [Fig. 1](#) und [Fig. 1b](#) zeigen einen Behälter **100** für thermische chemische Reaktionen, wobei der Behälter zwei Kammern **102** und **104** mit einer Wand **106** dazwischen enthält. Jede der beiden Kammern **102** und **104** kann die Reaktionskammer sein. Ein Hauptfluß von Reaktanten innerhalb der Reaktionskammer **102** ist im wesentlichen senkrecht zu einer Querschnittsebene **108**. Der Behälter **100** kann übereinander angeordnete Kammern wie in [Fig. 1a](#) oder ineinandergesetzte Kammern wie in [Fig. 1b](#) aufweisen. Die Reaktion in der Reaktionskammer kann endotherm oder exotherm sein.

[0024] Bei einer thermischen chemischen Reaktion wird die Produktionsgeschwindigkeit (Reaktionskinetik) durch die Geschwindigkeit der Wärmeübertragung entweder zu dem (endotherm) oder von dem (exotherm) Reaktionsbereich begrenzt. Zum Erhalten einer erhöhten Wärmeübertragungsgeschwindigkeit und dadurch einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit weist die Reaktionskammer einen porösen Einsatz (nicht gezeigt) innerhalb des Reaktionskammervolumens auf, wobei das Reaktionskammervolumen mit dem porösen Einsatz eine mittlere Porosität von weniger als 1 und eine Transportentfernung von nicht größer als 3 mm aufweist, wodurch die Reaktionswärme bei einer erhöhten Wärmeübertragungsgeschwindigkeit durch den porösen Einsatz übertragen wird.

[0025] Der poröse Einsatz kann ein Pulver, ein poröser Monolith (umfaßt Metall- oder Keramikschaum, eine Wabe, eine Rohrreihe, eine Anordnung mit übereinander angeordneten Mikrokanälen und Kombinationen davon, ist aber nicht darauf beschränkt), Fasern (beispielsweise Stahlwolle) oder Kombinationen davon sein. Im Hinblick auf die Kosten für den Austausch verbrauchter Katalysatoren für katalytische Reaktoren ist es bevorzugt, daß der poröse Einsatz aus der Reaktionskammer entfernbar ist. Der poröse Einsatz kann so angeordnet werden, daß Einzel- oder Mehrfachflußdurchgänge von Reaktanten durch das Reaktionskammervolumen bereitgestellt werden. Der poröse Einsatz kann auf erhöhten Elementen, die auf der/den inneren Oberfläche(n) der Reaktionskammer gebildet sind, ruhen oder diese berühren.

[0026] Für katalytische thermische chemische Reaktionen ist ein bevorzugter poröser Einsatz ein poröser Träger mit einem Katalysatormaterial darauf. Stärker bevorzugt ist ein poröser Einsatz mit einer lösungsabgeschiedenen Zwischenschicht zwischen dem porösen Träger und dem Katalysatormaterial. Ein stärker bevorzugter poröser Einsatz weist eine Pufferschicht zwischen dem porösen Träger und der Zwischenschicht auf.

[0027] Außerdem weist das Reaktionskammervolumen eine Länge parallel zu einem Hauptreaktantenfluß auf, wobei die Länge weniger als oder gleich 15,24 cm (6 Inch) ist, und weist eine Höhe von weniger als oder gleich 5,08 cm (2 Inch) auf. Die begrenzte Länge und Höhe stellen kurze Entfernungen für die Vorsprünge bereit, was eine schnellere Wärmeübertragung ermöglicht. Überdies verringert sich durch die kurze Länge der Gesamtdruckabfall durch die Reaktionskammer.

[0028] Die Wärmeübertragungskammer steht in thermischem Kontakt mit dem Reaktionskammervolumen, wobei die Wärmeübertragungskammer Wärme bei der erhöhten Wärmeübertragungsgeschwindigkeit durch die Wand **106** zwischen der Wärmeübertragungskammer und der Reaktionskammer überträgt, wodurch die erhöhte Produktionsgeschwindigkeit pro Reaktionskammervolumen für die thermische chemische Reaktion erhalten wird.

**[0029]** Die Zwischenschicht ist ein lösungsabgeschiedenes Metalloxid. Das lösungsabgeschiedene Metalloxid umfaßt  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , Magnesiumoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Manganoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Oxid(e) der Lanthanreihe, Zeolith(e) und Kombinationen davon. Typischerweise weist der poröse Träger einen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, der sich von dem der Zwischenschicht unterscheidet. Dementsprechend ist für eine Hochtemperaturkatalyse ( $T > 150^\circ\text{C}$ ) eine Pufferschicht zum Übergang zwischen den beiden Wärmeausdehnungskoeffizienten erforderlich.

**[0030]** Die Pufferschicht ist ein Metalloxid, das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kombinationen davon ist. Genauer ist das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ein  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ein  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Kombinationen davon. Die Struktur des  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ist bevorzugt, da das  $\text{TiO}_2$  gegen die Sauerstoffdiffusion kein so gutes Material ist wie Aluminiumoxid. Daher wird erwartet, daß die Beständigkeit gegen eine Hochtemperaturoxidation mit Aluminiumoxid-beschichtetem Schaum verbessert werden kann. Wenn das poröse Substrat 100 Metallschaum ist, weist eine bevorzugte Ausführungsform eine Pufferschicht auf, die aus zwei Teilschichten gebildet ist. Die erste Teilschicht ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zur Passivierung des Metallschaums, und die zweite Schicht ist  $\text{TiO}_2$  zum Binden der Zwischenschicht.

**[0031]** Die Abscheidung der Pufferschicht **102** kann durch Dampfabscheidung stattfinden, umfassend chemische Dampfabscheidung, physikalische Dampfabscheidung oder Kombinationen davon, ist aber nicht darauf beschränkt. Da die Dampfabscheidung bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, werden polykristalline Phasen gebildet, die eine gute Haftung des Metalloxids an der Metallschaumoberfläche bereitstellen.

**[0032]** Alternativ kann die Pufferschicht **102** durch Beschichten aus Lösungen erhalten werden. Das Beschichten aus Lösungen umfaßt die Schritte der Metalloberflächenfunktionalisierung durch Hydroxidbildung, gefolgt von der Oberflächenhydrolyse von Alkoxiden, zum Erhalt der polykristallinen Phasen. Das Beschichten aus Lösungen ist als ein kostengünstiges Verfahren des Abscheidens der Pufferschicht **102** bevorzugt.

**[0033]** Polykristalline Metalloxide sind gegen das Abblättern unter Temperaturwechselbeanspruchung beständig. Die offenen Zellen des Metallschaums können von etwa 7,9 Poren/cm (20 ppi) bis etwa 393,7 Poren/cm (1000 ppi) betragen und betragen vorzugsweise etwa 31,5 Poren/cm (80 ppi).

**[0034]** Das Katalysatormaterial (sofern verwendet) wird auf der Zwischenschicht abgeschieden. Das Katalysatormaterial kann ein beliebiges Katalysatormetall, umfassend Edelmetall, Übergangsmetall und Kombinationen davon, sein, ist aber nicht darauf beschränkt, oder es kann ein Katalysatormetalloxid oder -übergangsmetalloxid, umfassend Magnesiumoxid, Titanoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Manganoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Zirkoniumoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Oxid(e) der Lanthanreihe, Zeolith(e) und Kombinationen davon, sein, ist aber nicht darauf beschränkt.

**[0035]** Das Verfahren zur Herstellung des bevorzugten Katalysators umfaßt die Schritte des Auswählens eines porösen Trägers, des Dampfabscheidens einer Pufferschicht auf dem porösen Träger, des Lösungsabscheidens einer Zwischenschicht darauf und des Abscheidens eines Katalysatormetalls auf der Zwischenschicht. Wenn ein Metallschaum als poröser Träger verwendet wird, wird der Metallschaum vor dem Dampfabscheiden der Pufferschicht geätzt. Das Ätzen wird vorzugsweise mit einer Säure, beispielsweise HCl, durchgeführt. Gegebenenfalls kann eine Katalysatorschicht auf der Zwischenschicht abgeschieden werden.

#### Beispiel 1

**[0036]** Es wurde ein Experiment durchgeführt, um den erfindungsgemäßen chemischen thermischen Reaktor unter Verwendung der homogenen Wassergasreaktion zu erläutern.

**[0037]** Ein erster poröser Einsatz wurde aus einem Katalysatormaterial eines vorreduzierten und stabilisierten 5-Gew.-%-Ru/ZrO<sub>2</sub>-Katalysators (1/8-Inch-Extrudate), erhalten von Degussa Corporation, hergestellt. Das Katalysatormaterial wurde gemahlen und auf 65 bis 100 mesh gesiebt.

**[0038]** Ein zweiter poröser Einsatz wurde aus Ni-Metallschaum mit 31,5 Poren/cm (80 Poren pro Inch) (ppi) hergestellt, der so bearbeitet wurde, daß er in ein Quarzrohr mit 7 mm Innendurchmesser und einer Länge im Bereich von 0,5 bis 2,5 cm paßt. Der Metallschaum wurde in einem Sonifikator nacheinander mit Aceton, Chloroform und Wasser in 10-Minuten-Intervallen gewaschen. Er wurde ebenfalls in einer 1M HCl-Lösung bei 60 °C für 30 min geätzt. Der geätzte Metallschaum wurde mit einer Zirkonium-n-propoxid/1-Propanollösung (Aldrich) gesättigt, gefolgt von Umgebungshydrolyse mit Wasserdampf für 72 Std. und anschließend Kalzinie-

ren bei 450 °C für 4 Std., um die Zwischenschicht zu bilden. Der ZrO<sub>2</sub>-beschichtete Metallschaum wurde mit einer verdünnten wässrigen RuCl<sub>3</sub>-Lösung (RuCl<sub>3</sub>-Hydrat, Aldrich) gesättigt. Das Sättigungsverfahren wurde mehrere Male wiederholt, bis die erwünschte Ru-Beladung erreicht war. Der von dem beschichteten Metallschaum getragene Ru-Katalysator wurde schließlich bei 100 °C im Vakuum über Nacht getrocknet, gefolgt von Kalzinieren bei 350 °C für 1 Std. Vor der Prüfung wurde der Katalysator mit einem Gemisch aus 10 % H<sub>2</sub>/He bei 350 °C für mindestens 1 Std. aktiviert.

**[0039]** Ein katalytisches Pfropfenströmungsreaktorsystem (PFR-System) wurde zum Testen der beiden porösen Einsätze verwendet. Der PFR wurde in einem Einzonenofen als Wärmeübertragungskammer konfiguriert. Das Reaktorsystem umfaßte einen Dampfgenerator, der direkt vor dem Reaktoreinlaß platziert war, einen PFR, der innerhalb des Ofens untergebracht war, und einen Kondensator, der sich an dem Reaktorauslaß befand. Der poröse Einsatz wurde in ein Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 7 mm gepackt, das in der Mitte verengt war.

**[0040]** Das Speisewasser wurde dem Dampfgenerator unter Verwendung einer Cole Parmer-Spritzenpumpe zugeführt. Kohlenmonoxid und Stickstoff (Verdünnungsmittel) wurden dem System unter Verwendung von Matheson-Massenströmungsreglern zugeführt. Der gemischte Zulauf strömte durch den Dampfgenerator, bevor er in den dahinter angeordneten PFR eintrat. Die Produktgase wurden durch den Kondensator geleitet und zu einem Online-Gaschromatographen geschickt, wo der Produktstrom analysiert wurde.

**[0041]** Zwei Thermoelemente wurden in dem katalytischen PFR-System platziert. Ein Thermoelement wurde oberhalb des porösen Einsatzes angeordnet. Das zweite Thermoelement wurde an den porösen Einsatz angrenzend außerhalb des Quarzrohres angebracht, um die Ofentemperatur zu messen. Ein Druckmesser an dem Reaktoreinlaß wurde zum Messen des Differenzdrucks über den porösen Einsatz verwendet.

**[0042]** Die Produktgase wurden unmittelbar nach ihrem Ausströmen aus dem Reaktor mit einem M200-Gas-Chromatographen von Microsensor Technology Inc. (MTI) analysiert. Unter Verwendung einer 10-m-Molekularsiebsäule (Argonträgergas, 100 °C, 234,9 kPa (34,1 psig)) und parallel dazu einer 8-m-PoraplotU-Säule (Heliumträgergas, 65 °C, 185,3 kPa (26,9 psig)) analysierte der GC Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Luft, Kohlendioxid, Ethan und Ethylen innerhalb 75 s. Der M200 verwendete eine Vakuumpumpe, um eine kleine Probe des Produktstroms zu entnehmen, mit einer Spülung für 40 s und einer Einspritzzeit von 100 Millisekunden. Wasser wurde aus dem Gasstrom entfernt, bevor er in den M200 eintrat.

**[0043]** Die Kohlenmonoxidumwandlung wurde in bezug auf die Mole an Material in dem Einlaß- und Auslaßgasstrom berechnet, wie in der Gleichung 1 dargestellt. Die Selektivität für Kohlendioxid (und Wasserstoff) oder Methan wurde wie in den Gleichungen 2 bzw. 3 berechnet.

$$X_{\text{CO}} = 100 \cdot (n_{\text{CO-ein}} - n_{\text{CO-aus}}) / n_{\text{CO-ein}} \quad (1)$$

$$S_{\text{CO}_2} = 100 \cdot n_{\text{CO}_2} / (n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4}) \quad (2)$$

$$S_{\text{CH}_4} = 100 - S_{\text{CO}_2} \quad (3)$$

**[0044]** Unter Verwendung des ersten porösen Einsatzes, dem feinen Katalysatorpulver (65 bis 100 mesh), wurde die intrinsische Reaktionskinetik annähernd gemessen. Die Kontaktzeit schwankte von 10 Millisekunden bis 1 s. [Fig. 2a](#) und [Fig. 2b](#) zeigen die Leistung für lange und kurze Kontaktzeiten. Bei 300 °C und einem Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff von 3:1 reichten 25 Millisekunden bei dem Katalysator auf Ru-Basis aus, um mehr als 98 % des Kohlenmonoxids in Kohlendioxid und Wasserstoff umzuwandeln. Bei 50 Millisekunden wurde eine CO-Umwandlung von 99,8 % mit einer Selektivität von 100 % der erwünschten Produkte (CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) gemessen. Der Gleichgewichtsumsatz von CO bei 300 °C und einem Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff von 3:1 betrug 99,93 %.

**[0045]** Die Tests bei längeren Kontaktzeiten (> 100 Millisekunden) zeigten die Bildung von Methan, das eine Gleichgewichtsselektivität von 22,82 % aufwies. Die Gleichgewichtsselektivitätslinie für Kohlendioxid und Wasserstoff ist in [Fig. 2a](#) dargestellt. Da sich Kontaktzeit verlängerte, wurde auch mehr Methan gebildet. Ein Software-Paket, FACT, wurde für alle Gleichgewichtsberechnungen verwendet.

**[0046]** Die Ergebnisse mit dem zweiten porösen Einsatz (beschichteter Metallschaum) sind in [Fig. 3](#) aufgeführt. Bei 300 °C betrug die CO-Umwandlung weniger als 10 %. Bei 500 °C und einem Verhältnis von Dampf

zu Kohlenstoff von 3:1 erreichte die gemessene Kohlenmonoxidumwandlung jedoch 94 % mit einer Kontaktzeit von 50 Millisekunden. Die Gleichgewichtsumwandlung betrug unter diesen Bedingungen 94,53 %. Bei einer Kontaktzeit von nur 10 Millisekunden überstieg die Kohlenmonoxidumwandlung 90 %, und es wurde eine 100%ige Selektivität für Kohlendioxid und Wasserstoff beobachtet. Die Gleichgewichts-CO<sub>2</sub>-Selektivität betrug bei 500 °C 93,52 %.

**[0047]** Bei Kontaktzeiten von 10, 50 und 100 Millisekunden blieb die gemessene Selektivität bei annähernd 100 %, wobei Methan unter der Detektierbarkeitsgrenze des GC lag. Diese Ergebnisse zeigten, daß die erwünschte Ungleichgewichtsschemie in dem beschichteten Metallschaum genutzt worden war. Unerwünschte Reihen- und langsame Nebenreaktionen, wie die Bildung von Methan, wurden wirksam verhindert.

**[0048]** Aus zwei Gründen wies der zweite poröse Einsatz aus dem beschichteten Metallschaum eine höhere Aktivierungstemperatur als der erste poröse Einsatz aus dem Katalysatorpulver auf. Zuerst wies der Katalysatorwashcoat eine etwas andere Zusammensetzung und Struktur als die Katalysatorpulver auf. Unabhängige Katalysatortests mit Pulvern, die aus dem gleichen Washcoat hergestellt waren, bestätigten, daß eine höhere Aktivierungstemperatur erforderlich war. Der andere Unterschied zwischen den beiden porösen Einsätzen war ein verringertes Gewicht des aktiven Katalysators (annähernd 10 %) auf dem beschichteten Metallschaum.

#### Beispiel 2

**[0049]** Es wurde ein Experiment durchgeführt, um das erfindungsgemäße Kohlenwasserstoff-Dampfreforming darzustellen.

**[0050]** Unter Verwendung des ersten porösen Einsatzes (Pulver) wie in Beispiel 1 wurde das Methan-Dampfreforming mit 100%iger Umwandlung bei 850 °C in 25 Millisekunden mit einem 5%-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator ([Fig. 4](#)) erreicht. Unter Verwendung des zweiten porösen Einsatzes (beschichteter Metallschaum) wie in Beispiel 1 mit einem 5%-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator/Zwischenschichten auf einem Edelstahlmetallschaum mit 31,5 Poren/cm (80 ppi) wurde die Arbeitstemperatur um 100 °C verringert, wodurch die gleiche Leistung bei 750 °C erreicht wurde.

**[0051]** Es wurde keine Koksbildung während der Experimente mit einer Verweilzeit im Millisekundenbereich bei geringeren Verhältnissen von Dampf zu Methan (2,5:1) beobachtet.

**[0052]** Die Ergebnisse für andere Kohlenwasserstoffe sind in Tabelle E2-1 gezeigt, wobei „Zeit“ Verweilzeit ist.

Tabelle E2-1: Vorläufige Kohlenwasserstoff-Reforming-Daten, bezogen auf 5%-Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator-Screeningtests

Kohlenwasserstoff	Temperatur (°C)	Zeit (ms)	Umwandlung %	H <sub>2</sub> -Selektivität %
Butan	600	25	100	96
Benzin	800	50	95	~ 95
Isooctan <sup>A</sup>	700	25	100	89,5
Kerosin	600	50	95	~ 98

<sup>A</sup> Das Katalysatormaterial umfaßte eine Titandioxid-Pufferschicht

**[0053]** Weitere Daten für ein n-Butan-Dampfreformingexperiment sind in [Fig. 5a](#) gezeigt. Ein poröser Einsatz aus Edelstahl mit 31,5 Poren/cm (80 ppi) mit einer Zwischenschicht aus Aluminiumoxid und einem Katalysatormaterial aus Rhodium (15,6 Gew.-% Rh auf 17,1 Gew.-% Aluminiumoxid, Rest Edelstahlschaum, keine Pufferschicht). Die Bedingungen waren 650 °C bei einer Verweilzeit von 95 ms mit einem Verhältnis von Dampf zu Kohlenstoff von 3,58:1. Der Druckabfall stieg von einem unerheblichen Wert auf über 48,2 kPa (7 psig) an, was an dem Reißen und Abplatzen der Zwischen- und katalytischen Schichten lag. Der Katalysator wurde an der Luft regeneriert, um abgeschiedenen Kohlenstoff zu entfernen. [Fig. 5b](#) zeigt eine schlechtere Leistung. Der Druckabfall stieg nach nur 5 Betriebsstunden in zwei Tagen auf über 48,2 kPa (7 psig) an.



### Patentansprüche

1. Verfahren zum Erhalten eines Produktes bei einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit für eine thermische chemische Reaktion pro Reaktionskammervolumen einer Reaktionskammer (**102** oder **104**) mit einem Einlaß und einem Auslaß für eine thermische chemische Reaktion, wobei das Verfahren die Schritte umfaßt:
  - (a) das Leiten eines Reaktandenflusses durch einen porösen Einsatz innerhalb der Reaktionskammer (**102** oder **104**), wobei der Reaktandenfluß im wesentlichen vollständig durch den porösen Einsatz geleitet wird, wobei das Reaktionskammervolumen mit dem porösen Einsatz eine mittlere Porosität von weniger als 1 und eine Massentransportentfernung von nicht größer als 3 mm aufweist,
  - (b) das Übertragen der Reaktionswärme durch den porösen Einsatz, wobei die Reaktionskammer (**102** oder **104**) eine Länge parallel zu einem Hauptreaktandenfluß aufweist, wobei die Länge weniger als oder gleich 15 cm (6 Inch) ist, und eine Höhe weniger als oder gleich 5 cm (2 Inch) aufweist, und
  - (c) das Übertragen von Wärme durch eine Wärmeübertragungskammer in thermischem Kontakt mit dem Reaktionskammervolumen, wobei die Wärmeübertragungskammer einen Einlaß und einen Auslaß und einen offenen Raum zum Fluß einer Wärmeaustauschflüssigkeit umfaßt, und wobei die Wärme durch eine Wand zwischen der Wärmeübertragungskammer und der Reaktionskammer (**102** oder **104**) übertragen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei sich ein Katalysator auf dem porösen Einsatz befindet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der poröse Einsatz eine Zwischenschicht darauf und ein Katalysatormetall auf der Zwischenschicht aufweist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei der poröse Einsatz eine Pufferschicht zwischen dem porösen Träger und der Zwischenschicht aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Pufferschicht ein Metalloxid ist.
6. Verfahren nach Anspruch 5, wobei das Metalloxid aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Gruppe, bestehend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , anderen Phasen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 7, wobei die Pufferschicht dampfabgeschieden ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 bis 8, wobei die Pufferschicht eine Vielzahl an Unterschichten umfaßt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 9, wobei die Zwischenschicht lösungsabgeschieden ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei das lösungsabgeschiedene Metalloxid aus der Gruppe, bestehend aus  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 3 bis 11, wobei die Zwischenschicht ein Metalloxid umfaßt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 12, wobei das Katalysatormaterial ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe von Edelmetallen, Übergangsmetallen und Kombinationen davon, ist.
14. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der poröse Einsatz eine poröse Keramik umfaßt.
15. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei der poröse Einsatz einen porösen Monolithen umfaßt.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei der poröse Einsatz einen Metallschaum umfaßt.
17. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei sich der poröse Einsatz in thermischem Kontakt mit Wänden der Reaktionskammer (**102** oder **104**) befindet und 8 Poren pro cm (20 Poren pro Inch) bis 400 Poren pro cm (1000 Poren pro Inch) aufweist.



18. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die thermische chemische Reaktion eine katalytische chemische Reaktion ist.
19. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die thermische chemische Reaktion eine thermische chemische Dampfreforming-Reaktion ist und der Reaktandenfluß einen Kohlenwasserstoff umfaßt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, wobei der poröse Einsatz einen porösen Träger mit einem Katalysator-material darauf umfaßt, so daß 80% bis 100% Gleichgewichtsumwandlung des Kohlenwasserstoffs bei einer Verweildauer von weniger als etwa 50 Millisekunden umgewandelt wird.
21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei die Verweildauer 11 bis 50 Millisekunden beträgt.
22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei der poröse Einsatz einen Metallschaumträger und eine Zwischenschicht umfaßt, und wobei die Reaktion bei 600 bis 950°C stattfindet.
23. Verfahren nach Anspruch 22, wobei der Kohlenwasserstoff aus der Gruppe, bestehend aus Butan, Benzin, Isooctan und Kerosin, ausgewählt ist, und wobei Wasserstoff mit einer Selektivität von 89 bis 98% hergestellt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, wobei die thermische chemische Reaktion eine thermische chemische Wassergasreaktion ist, und wobei der Reaktandenfluß Wasser und Kohlenmonoxid umfaßt.
25. Verfahren nach Anspruch 24, wobei der poröse Einsatz einen porösen Träger mit einem Katalysator-material darauf umfaßt, und die Kontaktdauer weniger als etwa 100 Millisekunden beträgt, so daß die Umwandlung von Kohlenmonoxid größer als etwa 50% der Gleichgewichtsumwandlung ist.
26. Verfahren nach Anspruch 25, wobei die Kontaktdauer zwischen 10 und 100 Millisekunden beträgt, die Umwandlung größer als 80% ist, und das Verfahren eine Selektivität von mindestens etwa 100% der Gleichgewichtsselektivität zu Kohlendioxid aufweist.
27. Verfahren nach Anspruch 26, wobei der poröse Einsatz einen Metallschaumgetragenen Ru-Katalysator umfaßt.
28. Reaktor zum Erhalten einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit pro Reaktionskammervolumen einer Reaktionskammer (**102** oder **104**) für eine thermische chemische Reaktion, wobei der Reaktor umfaßt:  
(a) einen porösen Einsatz innerhalb der Reaktionskammer (**102** oder **104**), wobei während des Betriebs der Reaktandenfluß im wesentlichen vollständig durch den porösen Einsatz geleitet wird, wobei die Reaktionskammer (**102** oder **104**) mit dem porösen Einsatz eine mittlere Porosität von weniger als 1 und eine Massentransportentfernung von nicht größer als 3 mm aufweist, und  
(b) wobei das Reaktionskammervolumen einen Einlaß und einen Auslaß, eine Länge parallel zu einem Hauptreaktandenfluß, wobei die Menge weniger als oder gleich 15 cm (6 Inch) ist, und eine Höhe von weniger als oder gleich 5 cm (2 Inch) aufweist.
29. Reaktor nach Anspruch 28, wobei ein Katalysatormaterial auf dem porösen Einsatz angeordnet ist.
30. Reaktor nach Anspruch 29, wobei der poröse Einsatz eine lösungsabgeschiedene Zwischenschicht zwischen einem porösen Träger und dem Katalysatormaterial aufweist.
31. Reaktor nach Anspruch 30, wobei der poröse Einsatz eine Pufferschicht zwischen dem porösen Träger und der lösungsabgeschiedenen Zwischenschicht aufweist.
32. Reaktor nach Anspruch 31, wobei die Pufferschicht ein Metalloxid ist.
33. Reaktor nach Anspruch 32, wobei das Metalloxid aus der Gruppe, bestehend aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
34. Reaktor nach Anspruch 33, wobei das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus der Gruppe, bestehend aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , anderen Phasen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
35. Reaktor nach einem der Ansprüche 31 bis 34, wobei die Pufferschicht dampfabgeschieden ist.

36. Reaktor nach einem der Ansprüche 31 bis 35, wobei die Pufferschicht eine Vielzahl an Unterschichten umfaßt.
37. Reaktor nach einem der Ansprüche 30 bis 36, wobei die Zwischenschicht lösungsabgeschieden ist.
38. Reaktor nach Anspruch 37, wobei das lösungsabgeschiedene Metalloxid aus der Gruppe, bestehend aus  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und Kombinationen davon, ausgewählt ist.
39. Reaktor nach einem der Ansprüche 30 bis 38, wobei die lösungsabgeschiedene Zwischenschicht ein Metalloxid umfaßt.
40. Reaktor nach einem der Ansprüche 29 bis 39, wobei das Katalysatormaterial ein Metall, ausgewählt aus der Gruppe von Edelmetall, Übergangsmetall und Kombinationen davon, ist.
41. Reaktor nach einem der Ansprüche 28 bis 40, wobei der poröse Einsatz eine poröse Keramik umfaßt.
42. Reaktor nach einem der Ansprüche 28 bis 41, wobei der poröse Einsatz einen porösen Monolithen umfaßt.
43. Reaktor nach einem der Ansprüche 28 bis 40, wobei der poröse Einsatz einen Metallschaum umfaßt.
44. Reaktor nach einem der Ansprüche 28 bis 43, wobei der poröse Einsatz ein Metall oder keramischen Schaum umfaßt und sich in thermischem Kontakt mit Wänden der Reaktionskammer (**102** oder **104**) befindet und 8 Poren pro cm (20 Poren pro Inch) bis 400 Poren pro cm (1000 pro Inch) aufweist.
45. Gefäß (**100**) zum Erhalten einer erhöhten Produktionsgeschwindigkeit pro Reaktionskammervolumen einer Reaktionskammer (**102** oder **104**) für eine thermische chemische Reaktion, wobei das Gefäß (**100**) umfaßt:
- (a) einen Reaktor nach einem der Ansprüche 28 bis 44 und
  - (b) eine Wärmeübertragungskammer in thermischem Kontakt mit dem Reaktionskammervolumen, wobei die Wärmeübertragungskammer einen Einlaß und Auslaß, einen offenen Raum für einen Fluß einer Wärmeaustauschflüssigkeit und eine zwischen der Wärmeübertragungskammer und der Reaktionskammer (**102** oder **104**) angeordnete Wand aufweist, so daß während des Betriebs Wärme durch die Wand übertragen wird.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen

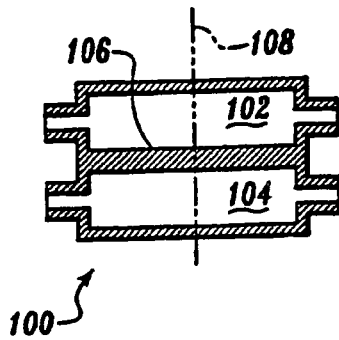


Fig. 1a

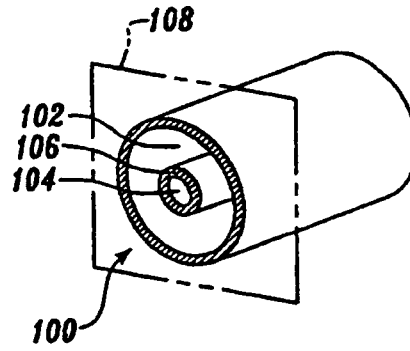


Fig. 1b

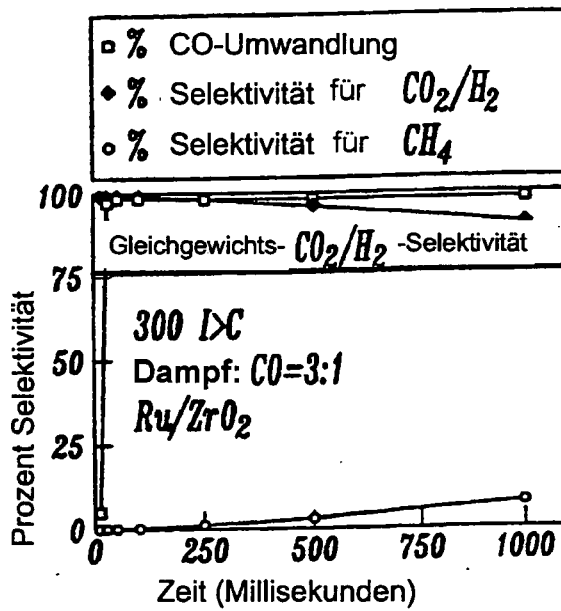


Fig. 2a

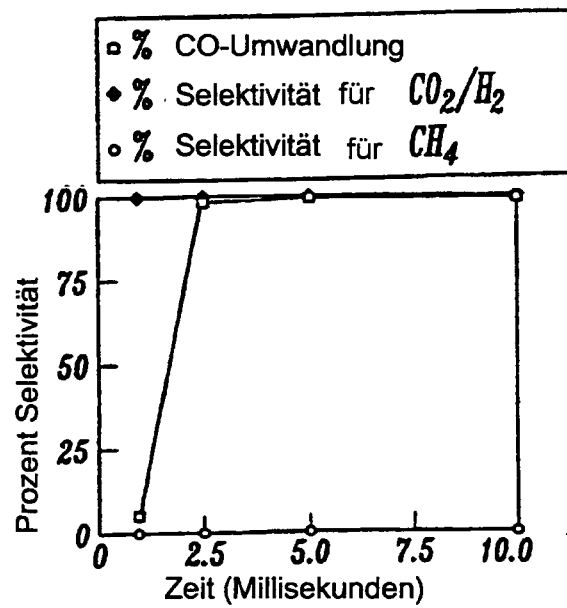


Fig. 2b

### Umwandlung und CO-Selektivität vs. Temperatur

für %Ru/ZrO<sub>2</sub>/Ni bei 10, 50 und 100 ms Verweilzeit,  
3 : 1 Dampf : CO, 5 % CO im Eintrag

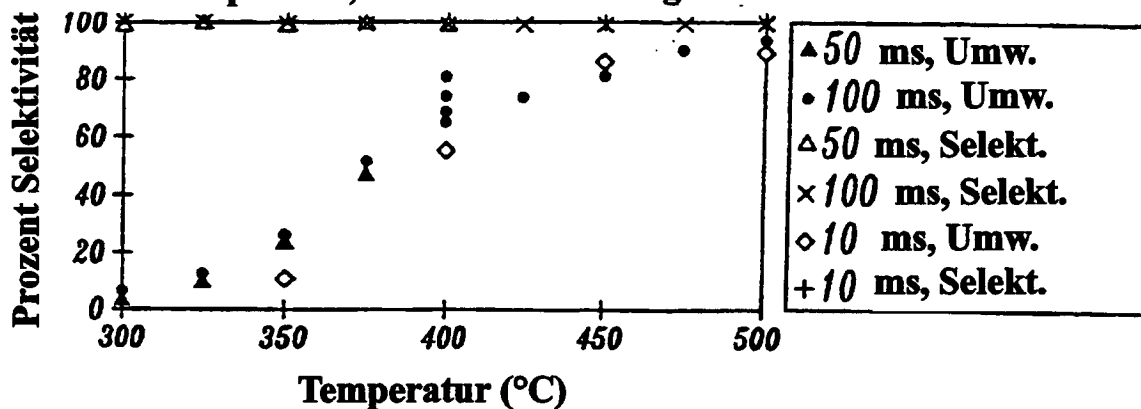


Fig. 3

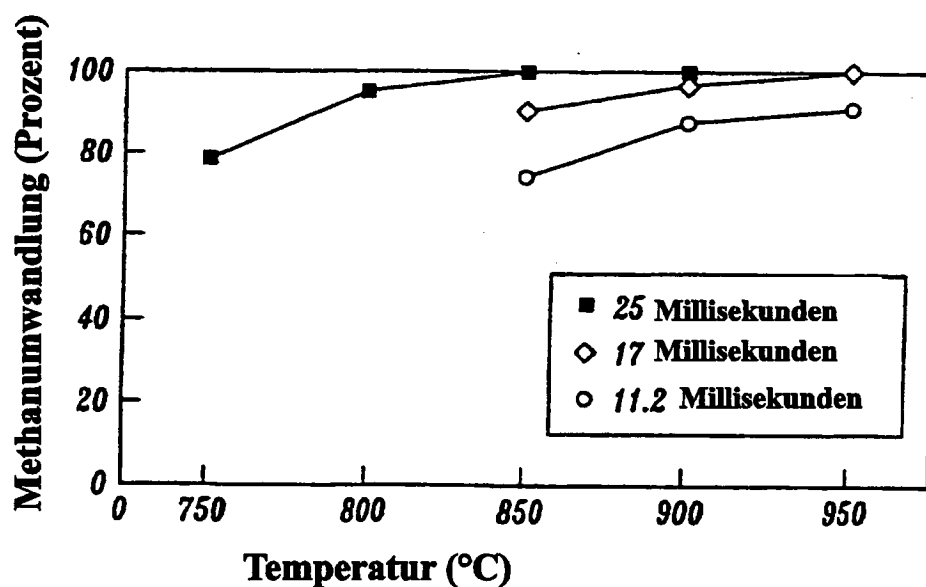


Fig. 4

