

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Januar 2008 (24.01.2008)

PCT

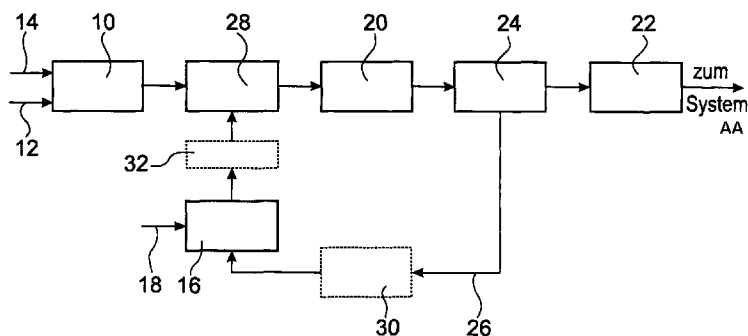
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2008/009250 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation: C01B 3/36 (2006.01) C01B 3/38 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2007/001038
- (22) Internationales Anmeldedatum: 12. Juni 2007 (12.06.2007)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 10 2006 032 956.2 17. Juli 2006 (17.07.2006) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WEBASTO AG [DE/DE]; Kraillinger Strasse 5, 82131 Stockdorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAH, Stefan [DE/DE]; Turmstrasse 29, 17033 Neubrandenburg (DE).
- (74) Anwalt: SCHUMACKER & WILLSAU; Patentanwaltssozietät, Nymphenburger Strasse 42, 80335 München (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: REFORMER, AND METHOD FOR REACTING FUEL AND OXIDANT TO GASEOUS REFORMATE

(54) Bezeichnung: REFORMER UND VERFAHREN ZUM UMSETZEN VON BRENNSTOFF UND OXIDATIONSMITTEL ZU GASFÖRMIGEM REFORMAT



AA ... to the system

(57) Abstract: The invention relates to a reformer for reacting fuel and oxidant to gaseous reformat. Said reformer comprises an oxidation zone (10), an evaporation zone (16), and a catalytic H<sub>2</sub> production zone (20). A gaseous mixture of fuel and oxidant can be fed to the oxidation zone (10) for oxidation purposes, a process during which oxidant-containing exhaust gas is produced; fuel and an evaporator gas can be fed to the evaporation zone (16) so as to produce a fuel-containing evaporator gas mixture; and an ignitable reforming gas mixture containing evaporated fuel and oxidant-containing exhaust gas can be fed to the catalytic H<sub>2</sub> production zone (20) so as to produce the gaseous reformat. In order to reduce the risk of spontaneous ignition in the evaporator zone (16), mixing and feeding means (28) to which oxidant-containing exhaust gas can be fed from the oxidation zone (10) and fuel-containing evaporator gas mixture can be fed from the evaporation zone (16) are disposed upstream of an inlet of the catalytic H<sub>2</sub> production zone (20) so as to produce the reforming gas mixture and feed said reforming gas mixture into the catalytic H<sub>2</sub> production zone (20). Recirculation means (26) are provided for recirculating reformat produced in the catalytic H<sub>2</sub> production zone (20) into the evaporation zone (16) as evaporator gas. The inventive design prevents an ignitable gas mixture from forming in the evaporator zone (16). The invention further relates to a corresponding method for reacting fuel and oxidant to gaseous reformat.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reformer zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu gasförmigem Reformat, umfassend eine Oxidationszone (10), eine Verdampfungszone (16) und eine Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, wobei der Oxidationszone (10) ein gasförmiges

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2008/009250 A1



GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

- *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

**Veröffentlicht:**

- *mit internationalem Recherchenbericht*
- *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

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

---

Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel zur Oxidation unter Erzeugung oxidationsmittelhaltigen Abgases zuführbar ist, wobei der Verdampfungszone (16) Brennstoff und ein Verdampfergas zur Erzeugung eines brennstoffhaltigen Verdampfergasgemisches zuführbar ist und wobei der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung ein zündfähiges, verdampften Brennstoff und oxidationsmittelhaltiges Abgas enthaltendes Reformationsgasgemisch zur Erzeugung des gasförmigen Reformats zuführbar ist. Um die Gefahr der Selbstzündung in der Verdampferzone (16) zu reduzieren, wird vorgeschlagen, dass zur Erzeugung des Reformationsgasgemisches und zu dessen Einspeisung in die Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung vor einem Eingang der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung Misch- und Einspeisemittel (28) angeordnet sind, denen einerseits oxidationsmittelhaltiges Abgas aus der Oxidationszone (10) und andererseits brennstoffhaltiges Verdampfergasgemisch aus der Verdampfungszone (16) zuführbar ist, wobei Rückföhrmittel (26) zur Rückföhrung von in der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugtem Reformat als Verdampfergas in die Verdampfungszone (16) vorgesehen sind. Durch die erfindungsgemäÙe Ausgestaltung wird erreicht, dass in der Verdampferzone (16) kein zündfähiges Gasgemisch gebildet wird. Die Erfindung betrifft weiter ein entsprechendes Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu gasförmigen Reformat.

## REFORMER UND VERFAHREN ZUM UMSETZEN VON BRENNSTOFF UND OXIDATIONSMITTEL ZU GASFÖRMIGEM REFORMAT

5 Die Erfindung bezieht sich auf Reformer zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu gasförmigem Reformat, umfassend eine Oxidationszone, eine Verdampfungszone und eine Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, wobei der Oxidationszone ein gasförmiges Gemisch aus Brennstoff und Oxidationsmittel zur Oxidation unter Erzeugung oxidationsmittelhaltigen Abgases zuführbar ist, wobei der Verdampfungszone Brennstoff und ein Verdampfergas zur Erzeugung eines brennstoffhaltigen Verdampfergasgemischs zuführbar ist und wobei der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung ein zündfähiges, verdampften Brennstoff und oxidationsmittelhaltiges Abgas enthaltendes Reformationsgasgemisch zur Erzeugung des gasförmigen Reformats zuführbar ist.

Die Erfindung bezieht sich weiter auf ein Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu gasförmigem Reformat, wobei in einer Oxidationszone ein mit einem gasförmigen Oxidationsmittel gemischter Brennstoff unter Erzeugung eines oxidationsmittelhaltigen Abgases oxidiert wird, wobei in einer Verdampfungszone Brennstoff mit einem Verdampfergas zu einem brennstoffhaltigen Verdampfergasgemisch verdampft wird und wobei in einer Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung ein verdampften Brennstoff und oxidationsmittelhaltiges Abgas enthaltendes Reformationsgasgemisch zur Erzeugung des gasförmigen Reformats reformiert wird.

30

Gattungsgemäße Reformer und gattungsgemäße Verfahren, wie sie bekannt sind aus der DE 103 59 205 A1, haben zahlreiche Anwendungsbereiche. Insbesondere dienen sie dazu, einer

- 2 -

Brennstoffzelle ein wasserstoffreiches Gasgemisch zuzuführen, aus dem dann auf der Grundlage elektrochemischer Vorgänge elektrische Energie erzeugt werden kann. Derartige Brennstoffzellen kommen beispielsweise im Kraftfahrzeugbereich als Zusatzenergiequellen, so genannte APUs ("Auxiliary Power Units") zum Einsatz.

Das bekannte Verfahren stellt einen im Wesentlichen dreistufigen Prozess dar. In einer ersten Stufe wird einer Oxidationszone kohlenwasserstoffhaltiger Brennstoff, z.B. Diesel, zugeführt und in einer exothermen Reaktion oxidiert, d.h. verbrannt. Dabei entsteht ein typischerweise 800 bis 1000°C heißes Abgas, das bei hinreichender anfänglicher Sauerstoffkonzentration der Verbrennungsluft noch immer Oxidationsmittel, d.h. typischerweise Sauerstoff enthält. Das heiße, sauerstoffhaltige Abgas wird anschließend in eine Verdampfungszone eingeleitet, in der weiterer Brennstoff zudosiert wird. Bei der typischen Verwendung von flüssigem Brennstoff verdampft dieser aufgrund der hohen Temperatur, wobei sich ein zündfähiges Brennstoff/Abgasgemisch bildet. Dieses wird anschließend in einer Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, typischerweise unter Verwendung eines partiellen Oxidationskatalysators, zu einem wasserstoffhaltigen Gas, dem Synthesegas oder Reformat, umgesetzt. Dieses Verfahren ist als CPOX-Verfahren (catalytic partial oxidation) bekannt. Das Reformat wird nachfolgend einer Brennstoffzelle zugeleitet, wo es zusammen mit Sauerstoff unter Bildung von Wasser nach bekannten Prinzipien zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt wird.

30

Nachteilig bei dem bekannten Verfahren ist, dass in der Verdampfungszone ein zündfähiges Gemisch gebildet wird, welches die Gefahr der spontanen Selbstzündung birgt, was zu Rußablagerungen im nachgeschalteten Katalysator und zur

- 3 -

Notwendigkeit der Unterbrechung des Prozesses führen kann. Der spontanen Selbstzündung wird derzeit mit einer sehr exakten Steuerung des Verhältnisses von verbranntem und verdampftem Kraftstoff entgegengewirkt, was zu einer deutlichen Einschränkung des Parameterbereichs, in dem der Reform-  
5 mer stabil arbeiten kann, führt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Reform-  
10 und ein Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu Reformat zur Verfügung zu stellen, bei dem die genannten Probleme zumindest teilweise überwunden werden und bei dem insbesondere die Variationsbreite der Betriebsparameter, die einen stabilen Betrieb gestatten, erweitert wird.

15 Diese Aufgabe wird mit den Merkmalen der unabhängigen Ansprüche gelöst.

Vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung sind in den  
20 abhängigen Ansprüchen angegeben.

Die Erfindung baut auf dem gattungsgemäßen Reform-  
auf, dass zur Erzeugung des Reformationsgasgemischs und zu dessen Einspeisung in die Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-  
25 Erzeugung vor einem Eingang der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung Misch- und Einspeisemittel angeordnet sind, denen einerseits oxidationsmittelhaltiges Abgas aus der Oxidationszone und andererseits brennstoffhaltiges Verdampfergasgemisch aus der Verdampfungszone zuführbar ist, wobei Rück-  
30 führungsmittel zur Rückführung von in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugtem Reformat als Verdampfergas in die Verdampfungszone vorgesehen sind.

- 4 -

Die Erfindung baut auf dem gattungsgemäßen Verfahren dadurch auf, dass zur Erzeugung des Reformationsgasgemischs oxidationsmittelhaltiges Abgas mit brennstoffhaltigem Verdampfergasgemisch gemischt und in die Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung eingespeist wird, wobei in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugtes Reformat als Verdampfergas in die Verdampfungszone rückgeführt wird.

Die Wirkungen und Vorteile des erfindungsgemäßen Reformers und des erfindungsgemäßen Verfahrens sollen nachfolgend gemeinsam diskutiert werden.

Im Gegensatz zum Stand der Technik ist im Rahmen der Erfindung vorgesehen, dass das heiße Abgas aus der Oxidationszone nicht als Verdampfergas in der Verdampfungszone verwendet wird, sondern dass vielmehr in der Reformierungszone erzeugtes Reformat als Verdampfergas in die Verdampfungszone rückgeführt wird, wo es mit Kraftstoff, der aufgrund der hohen Reformatemperatur verdampft, angereichert wird.

Das wasserstoffhaltige Reformat bildet zusammen mit dem verdampften Kraftstoff aufgrund des Fehlens eines Oxidationsmittels kein zündfähiges Gemisch, so dass keine Gefahr einer spontanen Selbstzündung in der Verdampfungszone besteht. Ein zündfähiges Gemisch wird erst durch nachgeschaltete Misch- und Einspeisemittel erzeugt, in denen durch Mischung des brennstoffangereicherten Reformats aus der Verdampfungszone und des oxidationsmittelhaltigen Abgases aus der Oxidationszone ein zündfähiges Reformationsgasgemisch gebildet und in die Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung eingespeist wird.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist, dass der in dem als Verdampfergas genutzten Reformat enthaltene Wasserstoff die

Rußbildung bei der Verdampfung des Anreicherungs Brennstoffs reduziert. Die Brennstoffverdampfung ist typischerweise trägergasgesteuert, so dass schon geringe Verdampfer-  
temperaturen - deutlich unterhalb der Siedetemperaturen der im  
5 Brennstoff enthaltenen Komponenten - ausreichen, um den Brennstoff zu verdampfen. Auch diese Temperaturreduktion führt zu einer schonenden rußarmen Brennstoffverdampfung.

Günstigerweise sind die Misch- und Einspeisungsmittel als  
10 Injektordüse ausgebildet. Dies hat zum einen den Vorteil, dass kein großvolumiger, zündfähiges Gemisch enthaltendes Bereich, die die Gefahr einer spontanen Selbstzündung bergen könnte, gebildet wird. Vielmehr wird durch die Einspeisung des zündfähigen Gemischs in die Zone zur katalytischen  
15 H<sub>2</sub>-Erzeugung mit hoher Geschwindigkeit sichergestellt, dass ein Flammrückschlag ausgeschlossen ist.

Vorteilhafterweise ist die Injektordüse abgasgetrieben, d.h. als Energiequelle für die Mischung und Einspeisung des  
20 zündfähigen Reformationsgasgemischs wird die kinetische Energie des oxidationsmittelhaltigen Abgases aus der Oxidationszone genutzt. Durch korrekte Einstellung der mechanischen Düseneigenschaften, kann auch das optimale Mischungsverhältnis von oxidationshaltigem Abgas und angereichertem  
25 Verdampfergas dauerhaft eingestellt werden, ohne dass eine beständige, aktive Steuerung der Komponenten erforderlich wäre. Die Injektordüse kann beispielsweise nach dem Prinzip der Venturi-Düse arbeiten.

30 Wie erwähnt, führt die Erfindung u.a. zu dem Vorteil, dass die Verdampfung des Anreicherungs Brennstoffs in der Verdampfungszone bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen erfolgen kann. Andererseits hat das in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugte Reformat typischerweise eine

sehr hohe Temperatur. Bei einer vorteilhaften Weiterbildung der Erfindung ist daher vorgesehen, dass dem rückgeführten Reformat während der Rückführung Wärme entzogen wird. Dies kann beispielsweise dadurch realisiert werden, dass die Rückführmittel Wärmetauschermittel zur Abkühlung des rückgeführten Reformats aufweisen. Vorzugsweise sind die Wärmetauschermittel bedarfsgemäß zu- und abschaltbar. Die hierdurch rückgewonnene Wärme kann beispielsweise zur Vorwärmung einer Prozessluft in einem nachgeschalteten Brennstoffzellensystem eingesetzt werden. Auch eine Verwendung zur Vorwärmung von Kraftstoff, als Wärmequelle in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, in einem Nachbrenner oder in anderen Komponenten des Systems ist denkbar.

Zu der erfindungsgemäß vorgesehenen Rückführung von Reformat in die Verdampfungszone kann das in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugte Reformat unmittelbar im Bereich der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung abgezweigt werden, d.h. die Rückführmittel setzen im Bereich der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung an. Hierzu kann eine Gasentnahmesonde in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung eingesetzt werden, die eine hohe Rückführrate des zu rezyklierenden Gasstroms gewährleistet. Andererseits ist es auch möglich, die Rückführmittel in einem der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung nachgelagerten Bereich ansetzen zu lassen. Dies kann unmittelbar hinter der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erfolgen oder aber auch hinter einer der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung nachgelagerten Brennstoffzelle. Durch die elektrochemische Oxidation in der Brennstoffzelle steigt der Sauerstoffgehalt und damit das Verhältnis O/C im rückgeführten Gasstrom und damit auch im Katalysator, welches maßgeblich die Rußbildung beeinflusst. Aus thermodynamischer Sicht nimmt die Rußbildung mit steigendem O/C-Verhältnis ab, so dass diesbezüglich die Rück-

führung nach der Brennstoffzelle vorteilhaft gegenüber derjenigen nach dem Reformier sein kann, wenn kinetische Effekte eine untergeordnete Rolle bei der Rußbildung spielen.

5 Typischerweise wird der einer Brennstoffzelle zugeführte Wasserstoff nicht vollständig mit Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Das Abgas der Brennstoffzellenanode enthält daher in der Regel noch eine nutzbare Konzentration von Wasserstoff.

10

Bei einer besonderen Ausführungsform der Erfindung ist daher vorgesehen, dieses Anodenabgas als Verdampfergas in die Verdampfungszone rückzuführen. Selbstverständlich sind auch Kombinationen der vorgenannten Rückführungsmöglichkeiten realisierbar.

15

Bei einer besonders günstigen Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass das Verdampfergasgemisch vor der Mischung mit dem oxidationsmittelhaltigen Abgas von Kontaminanten gereinigt wird. Hierzu sind bevorzugt zwischen den Misch- und Einspeisemitteln, d.h. insbesondere der Injektordüse, und der Verdampfungszone Gasreinigungsmittel zur Entfernung der Kontaminanten aus dem Verdampfergasgemisch vorgesehen. Hierbei kann es sich um eine im Grunde bekannte

20 Katalysatorschutzvorrichtung handeln, die in dem Verdampfergas enthaltene Katalysatorgifte wie z.B. Metalle oder Rußvorläufer absorbiert und partiell durch Reaktion mit dem im Reformat enthaltenen Wasserstoff unschädlich machen kann.

25

30

Wie erläutert, bezieht sich die vorliegende Erfindung auf einen Reformator und ein Verfahren zur Erzeugung eines Reformats. Es sei jedoch erwähnt, dass die vorliegende Erfindung auch Vorteile in einem Betriebsmodus des Reformators

zeitigt, in dem nicht unmittelbar ein Reformat erzeugt wird. In diesem, hier als Regenerationsbetrieb bezeichneten Modus ist die Brennstoffanreicherung in der Verdampfungszone ausgeschaltet. Somit wird in der Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung kein Reformat gebildet. Vielmehr durchströmt 5 Verbrennungsabgas aus der Oxidationszone die Zone zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung. Dieses Gas wird im Regenerationsbetrieb über die Rückfuhrmittel der Verdampfungszone zugeführt und über die Misch- und Einspeisemittel mit "frischem" Verbrennungsgas gemischt und wieder in die Zone zur 10 katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung eingeführt. Durch diese Abgas-Rezyklisierung können Rußablagerungen, die sich eventuell in der Verdampfungszone und/oder einer gegebenenfalls der Verdampfungszone nachgeschalteten Gasreinigungseinheit gebildet haben, verbrannt und die entsprechenden Elemente hier- 15 durch regeneriert werden.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen anhand bevorzugter Ausführungsformen beispielhaft 20 erläutert. Es zeigen:

- Figur 1 eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Reformers nach dem Stand der Technik;
- 25 Figur 2 eine schematische Darstellung des Aufbaus eines erfindungsgemäßen Reformers mit mehreren optionalen Zusatzelementen; und
- Figur 3 eine schematische Darstellung des Aufbaus einer 30 alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Reformers.

Figur 1 zeigt eine schematische Darstellung des Aufbaus eines Reformers nach dem Stand der Technik. In einen Brenner

10, der die Oxidationszone umfasst, wird über eine erste Zuführungsleitung 12 Luft und über eine zweite Zuführungsleitung 14 flüssiger Brennstoff, z.B. Diesel zugeführt. Der Brenner 10 weist typischerweise eine nicht gesondert dargestellte Mischzone zur Bildung eines zündfähigen Gasgemischs aus der Verbrennungsluft und dem Brennstoff auf. Diese Mischzone ist der eigentlichen Oxidationszone vorgelagert. Das bei der Verbrennung im Brenner 10 entstehende Abgas, das auch bei der Verbrennung nicht umgesetzten Sauerstoff enthält, wird in einen Verdampfer 16 eingespeist und dient dort als Verdampfergas. Der Verdampfer 16 weist eine Zuführungsleitung 18 für weiteren flüssigen Brennstoff auf, mit dem das Verdampfergas angereichert wird. Aufgrund der hohen Temperaturen wird der über die Zuführungsleitung 18 zugeführte flüssige Brennstoff verdampft. Das angereicherte Gas, d.h. das Gemisch aus Verdampfergas und verdampftem Brennstoff bildet ein zündfähiges Reformationsgasgemisch, das in die nachgeschaltete Zone 20 zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, die insbesondere einen CPOX-Katalysator umfasst, eingespeist wird. In der Zone 20 zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung wird auf katalytischem Wege wasserstoffhaltiges Reformat erzeugt, das einer nachgeschalteten Brennstoffzelle 22 zugeführt werden kann. Die Abgase der Brennstoffzelle werden je nach Aufbau des Systems geeignet behandelt, was in Fig. 1 als Ableitung "zum System" angedeutet ist.

Figur 2 zeigt eine schematische Darstellung eines erfindungsgemäßen Reformers. Dabei werden die gleichen Bezugszeichen wie in Figur 1 für korrespondierende Elemente verwendet. Bei der Ausführungsform von Figur 2 ist der Brennstoffzelle vorgeschaltet eine Gasentnahmeeinheit 24 angeordnet. Man beachte, dass die schematische Darstellung von Figur 2 nicht notwendig die gegenständlichen, sondern im Wesentlichen die funktionellen Elemente aufzeigt. So kann

die Gasentnahmeeinheit 24 auch in die Zone 20 zur katalytischen  $H_2$ -Erzeugung integriert sein. Die Funktion der Gasentnahmeeinheit 24 besteht darin, einen Teil des in der Zone 20 zur katalytischen  $H_2$ -Erzeugung erzeugten, wasserstoffhaltigen Reformats über die Rückführleitung 26 in den Verdampfer 16 zurückzuführen. Als Verdampfergas im Verdampfer 16 wird also im Gegensatz zum Stand der Technik nicht das Abgas aus dem Brenner 10 sondern über die Rückführleitung 26 rückgeführtes Reformat verwendet.

10

Das Abgas aus dem Brenner 10 sowie das angereicherte Verdampfergas aus dem Verdampfer 16 werden gemeinsam einem Injektor 28 zugeführt, der vorzugsweise als von dem Abgas aus dem Verbrenner 10 getriebene Düse ausgebildet ist. Im Injektor 28 erfolgt eine Mischung der beiden Gasströme und eine Einspeisung des resultierenden, zündfähigen Gemischs in die Zone 20 zur katalytischen  $H_2$ -Erzeugung.

15

Bei der in Figur 2 dargestellten Ausführungsform ist in die Rückführleitung 26 ein optionaler Wärmetauscher 30 integriert. Dieser ist in Figur 2 gestrichelt dargestellt, um auf seinen optionalen Charakter hinzuweisen. Der Wärmetauscher 30 ist vorzugsweise bedarfsgerecht zu- und abschaltbar und dient insbesondere der Abkühlung des über die Rückführleitung 26 rückgeführten Reformats. Der Wärmetauscher 30 kann als aktive Temperatursteuerung verwendet werden, um die Temperatur im Verdampfer 16 in einem optimalen Bereich zu halten. Weiterhin kann durch den Wärmetauscher die Temperatur im Verdampfer so eingestellt werden, daß die Zündtemperatur des Rußes erreicht wird und die Rußoxidation gezielt einsetzt. Somit kann der Verdampfer von Ruß befreit, d.h. regeneriert werden.

25

30

Als weitere Option ist bei der Ausführungsform von Figur 2 eine Gasreinigungseinheit 32 vorgesehen, die zwischen dem Verdampfer 16 und dem Injektor 28 angeordnet ist. Diese Gasreinigungseinheit 32 dient der Entfernung so genannter Katalysatorgifte aus dem Gasstrom bzw. der Umwandlung von schädlichen Verbindungen (Rußvorläufer) zu unschädlichen Verbindungen. Die Umwandlung kann z.B. durch den rückgeführten Wasserstoff erfolgen, z. B. durch Hydrierung von Acetylen, Ethylen, polyzyklische aromatische Verbindungen.

10

Figur 3 zeigt im Wesentlichen den gleichen Aufbau wie Figur 2, wobei wiederum gleiche Bezugszeichen korrespondierende Elemente bezeichnen. Figur 3 zeigt im Unterschied zu Figur 2 jedoch, dass die Gasentnahmeeinheit 24 funktionell hinter der Brennstoffzelle 22 angeordnet ist. Mit dieser Variante der Erfindung kann Anodenabgas der Brennstoffzelle 22 rezykliert werden.

15

Natürlich stellen die in den Figuren gezeigten und in der speziellen Beschreibung diskutierten Ausführungsformen nur illustrative Ausführungsbeispiele der Erfindung dar. Dem Fachmann ist ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten anhand gegeben. Insbesondere ist es denkbar, die Ausführungsformen von Figur 2 und Figur 3 dergestalt zu kombinieren, dass sowohl Reformat aus der Zone 20 zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung als auch Brennstoffzellenabgas aus der Brennstoffzelle 22 dem Verdampfer 16 als Verdampfergas zugeführt werden.

20

25

30

Die in der vorstehenden Beschreibung, in den Zeichnungen sowie in den Ansprüchen offenbarten Merkmale der Erfindung können sowohl einzeln als auch in beliebiger Kombination für die Verwirklichung der Erfindung wesentlich sein.

**Bezugszeichenliste:**

	10	Brenner
5	12	Luftzuleitung
	14	Brennstoffzuleitung
	16	Verdampfer
	18	Brennstoffzuleitung
	20	Zone zur katalytischen H <sub>2</sub> -Erzeugung
10	22	Brennstoffzelle
	24	Gasentnahmesonde
	26	Rückführleitung
	28	Injektor
	30	Wärmetauscher
15	32	Gasreinigungseinheit

## ANSPRÜCHE

5 1. Reformer zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidations-  
mittel zu gasförmigem Reformat, umfassend eine Oxidations-  
zone (10), eine Verdampfungszone (16) und eine Zone (20)  
zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung, wobei der Oxidationszone  
(10) ein gasförmiges Gemisch aus Brennstoff und Oxidations-  
10 mittel zur Oxidation unter Erzeugung oxidationsmittelhalti-  
gen Abgases zuführbar ist, wobei der Verdampfungszone (16)  
Brennstoff und ein Verdampfergas zur Erzeugung eines brenn-  
stoffhaltigen Verdampfergasgemischs zuführbar ist und wobei  
der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung ein zündfähi-  
15 ges, verdampften Brennstoff und oxidationsmittelhaltiges  
Abgas enthaltendes Reformationsgasgemisch zur Erzeugung des  
gasförmigen Reformats zuführbar ist, **dadurch gekennzeich-**  
**net**, dass zur Erzeugung des Reformationsgasgemischs und zu  
dessen Einspeisung in die Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-  
20 Erzeugung vor einem Eingang der Zone (20) zur katalytischen  
H<sub>2</sub>-Erzeugung Misch- und Einspeisemittel (28) angeordnet  
sind, denen einerseits oxidationsmittelhaltiges Abgas aus  
der Oxidationszone (10) und andererseits brennstoffhaltiges  
Verdampfergasgemisch aus der Verdampfungszone (16) zuführ-  
25 bar ist, wobei Rückführmittel (26) zur Rückführung von in  
der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugtem Re-  
format als Verdampfergas in die Verdampfungszone (16) vor-  
gesehen sind.

30 2. Reformer nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Misch- und Einspeisemittel als Injektordüse (28)  
ausgebildet sind.



- 15 -

mittel (32) zur Entfernung von Kontaminanten aus dem Verdampfergasgemisch vorgesehen sind.

10. Verfahren zum Umsetzen von Brennstoff und Oxidationsmittel zu gasförmigem Reformat, wobei in einer Oxidationszone (10) ein mit einem gasförmigen Oxidationsmittel gemischter Brennstoff unter Erzeugung eines oxidationsmittelhaltigen Abgases oxidiert wird, wobei in einer Verdampfungszone (16) Brennstoff mit einem Verdampfergas zu einem brennstoffhaltigen Verdampfergasgemisch verdampft wird und wobei in einer Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung ein verdampften Brennstoff und oxidationsmittelhaltiges Abgas enthaltendes Reformationsgasgemisch zur Erzeugung des gasförmigen Reformats reformiert wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass zur Erzeugung des Reformationsgasgemischs oxidationsmittelhaltiges Abgas mit brennstoffhaltigem Verdampfergasgemisch gemischt und in die Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung eingespeist wird, wobei in der Zone (20) zur katalytischen H<sub>2</sub>-Erzeugung erzeugtes Reformat als Verdampfergas in die Verdampfungszone (16) rückgeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass dem rückgeführten Reformat während der Rückführung Wärme entzogen wird.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 oder 11, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Verdampfergasgemisch vor der Mischung mit dem oxidationsmittelhaltigen Abgas von Kontaminanten gereinigt wird.

30

Stand der Technik

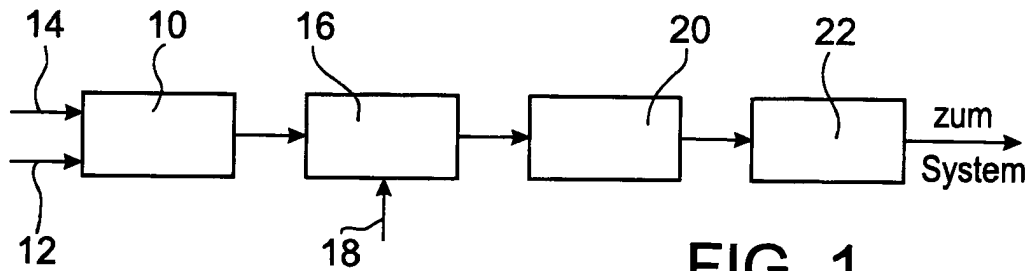


FIG. 1

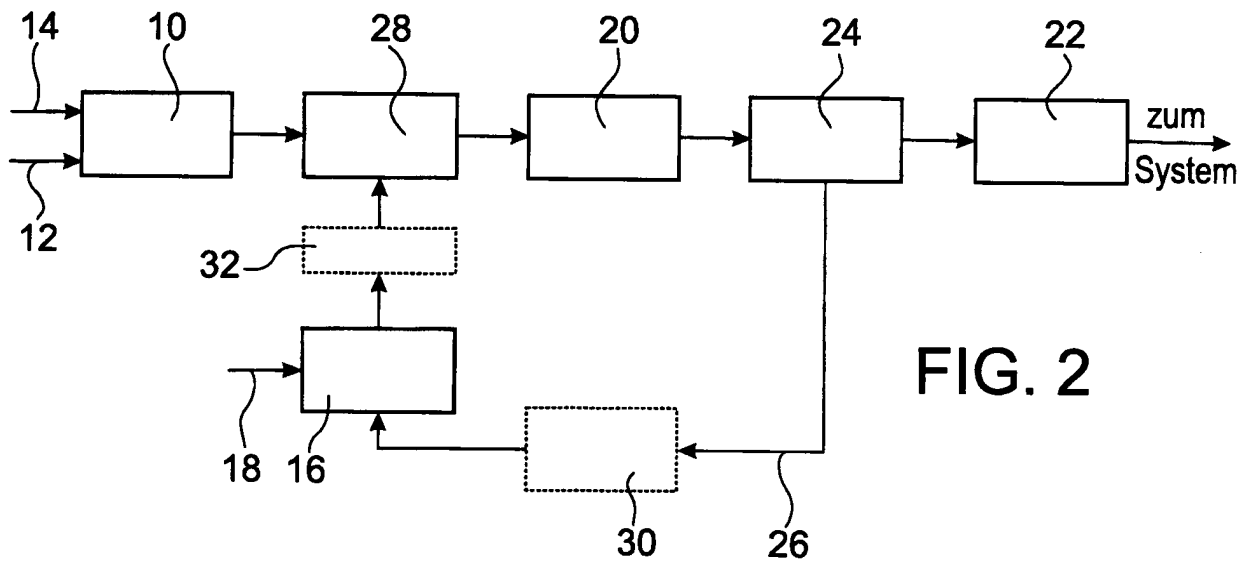


FIG. 2

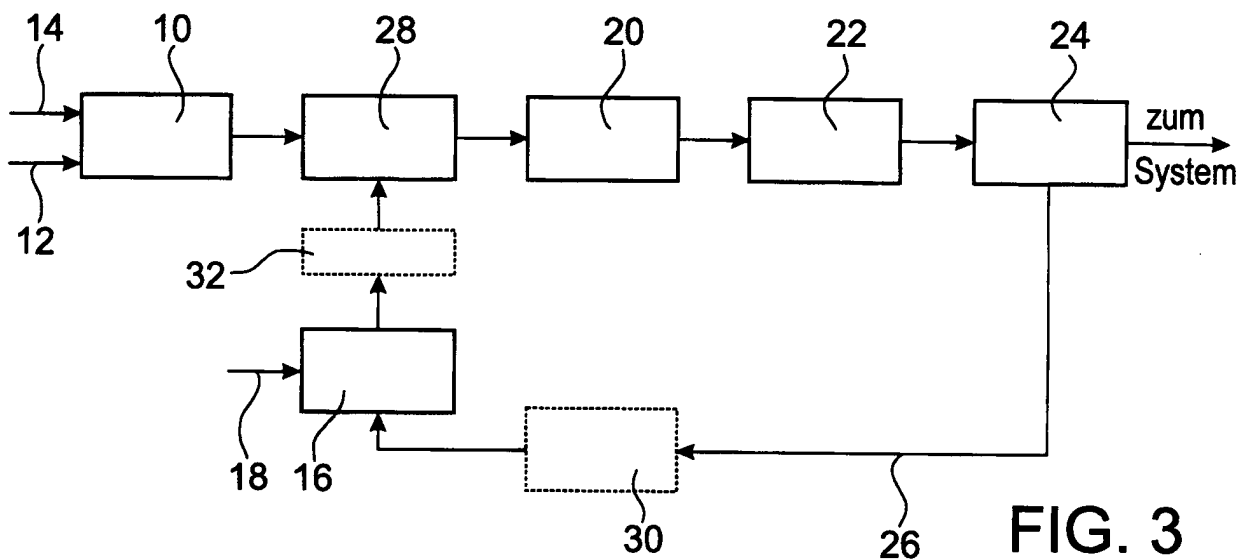


FIG. 3

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/DE2007/001038

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
INV. C01B3/36 C01B3/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 472 092 B1 (MATSUDA KAZUHITO [JP] ET AL) 29 October 2002 (2002-10-29) column 6, line 6 - column 7, line 31 column 21, line 4 - column 22, line 65; figures 1-3,26,27	1-12
P,A	WO 2007/019837 A (WEBASTO AG FAHRZEUGTECHNIK [DE]; KAEDING STEFAN [DE] WEBASTO AG [DE];) 22 February 2007 (2007-02-22) page 2, line 24 - page 11, line 20; figure 2	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 November 2007

Date of mailing of the international search report

22/11/2007

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schmitt, Ruth

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/DE2007/001038

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/058751 A (WEBASTO AG FAHRZEUGTECHNIK [DE]; KAEDING STEFAN [DE]; GUENTHER NORBERT) 30 June 2005 (2005-06-30) cited in the application the whole document	1-12
A	WO 2006/053534 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]; PORS ZDENEK [DE]; TSCHAUDER ANDREAS) 26 May 2006 (2006-05-26) page 5, line 1 - page 9, line 5	1-12

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No <b>PCT/DE2007/001038</b>
--

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6472092	B1	29-10-2002	NONE
<hr/>			
WO 2007019837	A	22-02-2007	DE 102005038733 A1
<hr/>			
WO 2005058751	A	30-06-2005	AU 2004298418 A1
			CA 2550047 A1
			DE 10359205 A1
			EP 1694598 A2
			JP 2007516328 T
			KR 20070005561 A
			US 2007084118 A1
<hr/>			
WO 2006053534	A	26-05-2006	CA 2587326 A1
			DE 102004055425 A1
			EP 1812154 A1
<hr/>			

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2007/001038

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C01B3/36 C01B3/38		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C01B		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 472 092 B1 (MATSUDA KAZUHITO [JP] ET AL) 29. Oktober 2002 (2002-10-29) Spalte 6, Zeile 6 - Spalte 7, Zeile 31 Spalte 21, Zeile 4 - Spalte 22, Zeile 65; Abbildungen 1-3,26,27	1-12
P, A	WO 2007/019837 A (WEBASTO AG FAHRZEUGTECHNIK [DE]; KAEDING STEFAN [DE] WEBASTO AG [DE];) 22. Februar 2007 (2007-02-22) Seite 2, Zeile 24 - Seite 11, Zeile 20; Abbildung 2	1-12
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :		
*A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		
*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche <p style="text-align: center;">15. November 2007</p>		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts <p style="text-align: center;">22/11/2007</p>
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter <p style="text-align: center;">Schmitt, Ruth</p>

## C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2005/058751 A (WEBASTO AG FAHRZEUGTECHNIK [DE]; KAEDING STEFAN [DE]; GUENTHER NORBERT) 30. Juni 2005 (2005-06-30) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-12
A	WO 2006/053534 A (KERNFORSCHUNGSANLAGE JUELICH [DE]; PORS ZDENEK [DE]; TSCHAUDER ANDREAS) 26. Mai 2006 (2006-05-26) Seite 5, Zeile 1 - Seite 9, Zeile 5 -----	1-12

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2007/001038

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6472092	B1	29-10-2002	KEINE
WO 2007019837	A	22-02-2007	DE 102005038733 A1
WO 2005058751	A	30-06-2005	AU 2004298418 A1
			CA 2550047 A1
			DE 10359205 A1
			EP 1694598 A2
			JP 2007516328 T
			KR 20070005561 A
			US 2007084118 A1
WO 2006053534	A	26-05-2006	CA 2587326 A1
			DE 102004055425 A1
			EP 1812154 A1