

(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
27. Juli 2006 (27.07.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/077236 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 23/89 (2006.01) **C01B 3/58** (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) **C07C 1/02** (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01) **B01J 37/02** (2006.01)
B01J 23/46 (2006.01) **B01J 37/18** (2006.01)

[DE/DE]; Alte Eppelheimer Strasse 16, 69115 Heidelberg (DE). **HÖLZLE, Markus** [DE/DE]; Weinstr. Süd 6h, 67281 Kirchheim (DE). **GERLACH, Till** [DE/DE]; Karl-Dillinger Str. 31, 67071 Ludwigshafen (DE). **HESSE, Michael** [DE/DE]; Weinbietstr.10, 67549 Worms (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2006/050312

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. Januar 2006 (19.01.2006)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102005003311.3 24. Januar 2005 (24.01.2005) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

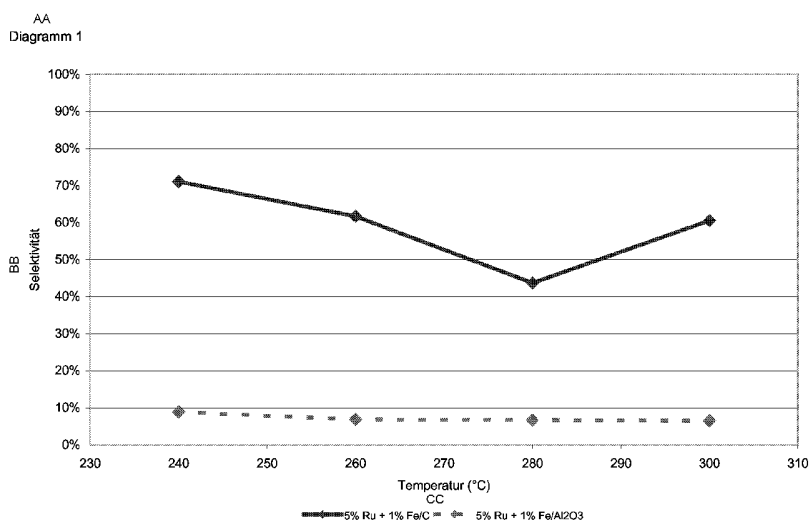
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KUHRS, Christian**

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

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: CATALYTICALLY ACTIVE COMPOSITION FOR THE SELECTIVE METHANATION OF CARBON MONOXIDE AND METHOD FOR PRODUCING SAID COMPOSITION

(54) Bezeichnung: KATALYTISCH AKTIVE ZUSAMMENSETZUNG ZUR SELEKTIVEN METHANISIERUNG VON KOHLENMONOXID UND VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG



AA ... DIAGRAM 1
BB... SELECTIVITY
CC... TEMPERATURE (°C)

(57) Abstract: The invention relates to a catalytically active composition for the selective methanation of carbon monoxide. Said composition is characterised in that it contains as the active component at least one element selected from the group consisting of ruthenium, rhodium, nickel and cobalt and a carbon-based support. The invention also relates to the use of said catalytically active composition for the selective methanation of carbon monoxide and to the use of the composition for generating hydrogen in fuel-cell applications.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2006/077236 A1



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, 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, 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).

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.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft eine katalytisch aktive Zusammensetzung für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Aktivkomponente wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Rhodium, Nickel und Cobalt, und ein Trägermaterial auf Kohlebasis enthält. Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die Verwendung dieser katalytisch aktiven Zusammensetzung für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid sowie der Einsatz bei der Wasserstoffherzeugung für Brennstoffzellenanwendungen.

Katalytisch aktive Zusammensetzung zur selektiven Methanisierung von Kohlenmonoxid und Verfahren zu deren Herstellung

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine katalytische Zusammensetzung und ein Verfahren zur selektiven Methanisierung von Kohlenmonoxid, insbesondere für die Verwendung in Brennstoffzellensystemen.

- 10 Niedertemperatur-Brennstoffzellen können nur mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gasen einer definierten Qualität betrieben werden. Die CO-Konzentration hängt vom eingesetzten Energieträger und vom verwendeten Reformierungsverfahren ab. Die Entfernung von höheren CO-Konzentrationen ist mit dem Shiftprozess unter weiterer Bildung von Wasserstoff möglich. Es verbleibt aber in Abhängigkeit von der Verfahrensauslegung eine Restkonzentration an CO, in der Regel im Bereich von 0,5 bis
- 15 1,5 Vol.-%. Bei Verwendung von Cu-Katalysatoren kann beispielsweise eine CO-Entfernung bis hinunter zu 3.000 ppm ermöglicht werden. Der CO-Gehalt im wasserstoffreichen Gas muss so weit wie möglich weiter reduziert werden, um eine Vergiftung des Anodenkatalysators zu vermeiden.

20

Die Reduzierung des enthaltenen CO aus dem Gasstrom bis unter die erforderlichen Grenzwerte erfolgt üblicherweise in einer Feinreinigungsstufe. Dabei ist heute die selektive Oxidation die gängige CO-Entfernungsmethode. Die selektive Oxidation weist einen hohen Entwicklungsstand auf, besitzt aber neben dem Nachteil einer nur mäßigen Selektivität die Notwendigkeit einer exakt dosierten Luftzufuhr, woraus ein hoher mess- und regelungstechnischer Aufwand resultiert. Dazu kommt über die Zumischung des Oxidationsmittels Sauerstoff zum Gas eine sicherheitstechnische Problematik. Die Entfernung des CO durch Reaktion mit H₂ (Methanisierung) hat gegenüber der selektiven CO-Oxidation durch ihre verfahrenstechnisch anspruchslose Realisierung erhebliche Vorteile.

30

Die CO-Methanisierung (Hydrierung von Kohlenstoffmonoxid zu Methan) erfolgt nach der Reaktionsgleichung:

35



Als Konkurrenzreaktion läuft die Umwandlung von CO₂ zu Methan ab:



40

Die besondere Herausforderung für die selektive CO-Methanisierung liegt darin, dass bevorzugt CO hydriert werden soll und nicht CO₂, da dies weiteren Wasserstoff verbrauchen würde. Nach der Thermodynamik wird die CO-Methanisierung gegenüber

der CO₂-Methanisierung bevorzugt. Es ist bekannt, dass unterhalb eines Grenzwertes von 200 bis 300 ppm CO-Konzentration im Brenngas die CO₂-Methanisierung nicht einsetzt. Die CO-Konzentration liegt im Brenngas bei ca. 10.000 ppm, also um den Faktor 50 höher als die angegebene Grenze. Der CO₂-Gehalt liegt mit ca. 15 bis
5 25 Vol.-% eine Größenordnung über dem CO-Gehalt. Dementsprechend ist ein CO-selektiver Katalysator unabdingbar.

Die selektive Methanisierung von CO ist seit langem bekannt. Zunächst wurde CO am Ni-Katalysator methanisiert, wobei CO₂ jedoch zuvor ausgewaschen werden musste.
10 1968 wurde ein Rutheniumkatalysator zur selektiven CO-Methanisierung von Baker et al. beansprucht (US-A-3615164), wobei dort ein Ruthenium- oder Rhodiumkatalysator auf einem Aluminiumoxid-Trägermaterial verwendet wird. Ebenso ist in Chemical Abstracts, Band 74, 1971, Nr. 35106u, die selektive Methanisierung von CO in einem Gasmisch, das Wasserstoff, Kohlendioxid und Kohlenmonoxid enthält, bei Tempera-
15 turen im Bereich zwischen 125 und 300°C unter Verwendung rutheniumhaltiger Katalysatoren beschrieben. In US-A-3663162 von 1972 wird ein Raney-Nickel-Katalysator für diese Reaktion beansprucht.

In EP-A-1174486 wird eine Methanisierungsstufe mit einer Einheit zur selektiven Oxi-
20 dation mit dem Ziel eines geringeren Sauerstoffverbrauches und einer geringeren CO₂-Methanisierungsrate kombiniert.

In EP-A-0946406 werden zwei Methanisierungsstufen unterschiedlicher Temperaturniveaus zusammengeschaltet. Vorteil soll hier sein, dass bei der Hochtemperaturstufe
25 noch kein oder weniger CO₂ methanisiert, aber schon ein großer Teil des Kohlenmonoxids abgebaut wird. In der sich anschließenden Tieftemperaturmethanisierung erfolgt die Restentfernung von CO.

WO 97/43207 beschreibt die Kombination einer ersten Stufe zur selektiven Oxidation
30 mit einer nachfolgenden Methanisierungsstufe. Mit dieser Kombination sollen sich beide Prozesse unter optimalen Bedingungen betreiben lassen.

Weitere neuere Anmeldungen, wie beispielsweise EP-A-1246286, in der als letzte Prozessstufe einer Gasreinigung ein Methanisierungsreaktor einer Einheit zur selektiven
35 Oxidation mit der Begründung des einfacheren Aufbaus und der einfacheren Betriebbarkeit bevorzugt wird, beinhalten ebenfalls optimierte Verfahrensstufen, verwenden jedoch auch herkömmliche Katalysatoren, überwiegend auf Ruthenium- oder Nickelbasis.

40 JP-A-2004097859 beschreibt Katalysatoren zur Entfernung von CO in wasserstoffhaltigen Gasströmen durch Reaktion mit H₂. Als Katalysatoren genannt werden anorgani-

sche Träger, auf denen ein oder mehrere Metalle, ausgewählt aus der Gruppe Ru, Ni und Co, aufgebracht sind. Trägermaterialien sind TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 sowie Zeolithe.

5 JP-A-2002068707 betrifft ein Verfahren zur Entfernung von CO aus wasserstoffhaltigem Gas durch selektive Methanisierung des CO unter Verwendung eines Katalysators mit einer Ru-Komponente und einem Alkalimetall und/oder Erdalkalimetall auf einem hitzebeständigen anorganischen Oxidträger.

10 Die Verwendung von Kohle als Katalysatorträger wurde bisher für die Methanisierung von Kohlenmonoxid nicht beschrieben.

Die Verfahren des Standes der Technik gestatten es nicht, eine ausreichende Senkung des CO-Gehaltes unter Schonung des CO_2 -Gehaltes zu gewährleisten. Die vorgeschlagenen Katalysatoren arbeiten entweder nicht selektiv genug bzw. wirken nur in
15 einem schmalen Temperaturbereich.

Durch die Exothermie der Reaktion kommt es zu Hot-Spots. Aus diesem Grund muss ein breites Temperaturfenster fahrbar sein. Ebenso ein Problem ist die adiabate Temperaturerhöhung in Monolithen, wenn diese als Katalysatorformkörper eingesetzt werden, was in der Praxis der Fall ist.
20

Insbesondere für Brennstoffzellenanwendungen stellen der geforderte CO-Maximalgehalt im eingespeisten wasserstoffreichen Gas und die notwendige hohe Selektivität (Methanisierung von CO, aber nicht von CO_2) über ein breites Temperaturfenster noch ein großes Entwicklungspotential für geeignete deaktivierungsresistente Katalysatoren dar.
25

Die Aufgabe der Erfindung bestand damit in der Bereitstellung eines Katalysators für die selektive CO-Methanisierung, der seine Selektivität und Aktivität in einem breiten
30 Temperaturbereich erhält.

Die Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid eine katalytisch aktive Zusammensetzung eingesetzt wird, die als Aktivkomponente Ruthenium, Rhodium, Nickel oder Cobalt und ein Trägermaterial auf Kohlebasis enthält und gegebenenfalls dotiert ist.
35

Gegenstand der Erfindung ist damit eine katalytisch aktive Zusammensetzung für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie als Aktivkomponente wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Rhodium, Nickel und Cobalt, und ein Trägermaterial auf Kohlebasis enthält.
40

Gegenstände der Erfindung sind weiterhin die Verwendung dieser katalytisch aktiven Zusammensetzung für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid sowie für den Einsatz in Brennstoffzellenanwendungen.

- 5 Es wurde überraschend gefunden, dass ein Ru-, Rh-, Ni- oder Co-haltiger Katalysator auf einem Kohleträger, der gegebenenfalls insbesondere mit Fe dotiert ist, die Metha-
nisierung von CO in einem breiten Temperaturbereich von etwa 100 bis 300°C in einer
nahezu konstanten Selektivität über eine lange Zeitspanne gewährleistet. Herkömmli-
che Katalysatoren zeigen mit zunehmender Temperatur einen deutlichen Selektivitäts-
10 abfall. Durch Anwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ist ein deutlich geringe-
rer Regelaufwand erforderlich, da das Temperaturfenster bei der Methanisierung des
CO weniger exakt eingehalten werden muss. Darüber hinaus kann ein auch bei hohen
Temperaturen gut arbeitender Katalysator direkt der Vorreinigungsstufe (TTK – Tief-
temperaturkonvertierung), die bei etwa 220 bis 280°C betrieben wird, nachgeschaltet
15 werden.

Die katalytisch aktive Zusammensetzung enthält als Aktivkomponente wenigstens ein
Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ru, Rh, Ni und Co, vorzugsweise
Ru.

20

Als Trägermaterial wird erfindungsgemäß Kohle, wie beispielsweise Aktivkohle säure-
aktivierte Aktivkohle, Graphit oder pyrolytischer Kohlenstoff verwendet, vorzugsweise
werden Aktivkohleformkörper eingesetzt.

- 25 Die Beladung des Trägermaterials mit der Aktivkomponente beträgt vorzugsweise 0,1
bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%.

Zur Erhöhung ihrer Aktivität und/oder Selektivität können die Aktivkomponente
und/oder das Trägermaterial dotiert werden. Als Dotierelemente eignen sich insbeson-
30 dere Eisen, Niob, Mangan, Molybdän und Zirkonium. Bevorzugt wird mit Eisen dotiert.

Die Dotierelemente werden in einer Menge von vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-%, be-
sonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, eingesetzt.

- 35 Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysators erfolgt auf übliche Art und Wei-
se, beispielsweise indem die Aktivkomponenten, vorzugsweise in Form ihrer Sal-
ze/Hydrate, in Lösung gebracht und dann in geeigneter Weise, beispielsweise durch
Tränken, auf den Kohleträger aufgetragen werden. Danach wird der Katalysator ge-
trocknet, ggf. kalziniert, ggf. reduziert und ggf. passiviert.

40

Es entsteht eine katalytisch aktive Zusammensetzung, die für die selektive Methanisie-
rung von Kohlenmonoxid hervorragend geeignet ist. In Abhängigkeit von den jeweiligen

Reaktionsbedingungen wird dabei die gewünschte deutliche Abreicherung des CO im Gasgemisch erreicht.

5 Vorteilhafterweise kann damit die selektive Methanisierung des CO in einem Temperaturbereich von vorzugsweise 100 bis 300°C erfolgen.

Die katalytisch aktive Zusammensetzung eignet sich damit insbesondere für den Einsatz bei der Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenanwendungen.

10 Weitere Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind den Ansprüchen, der Beschreibung und den Beispielen zu entnehmen. Es versteht sich, dass die vorstehend genannten und die nachstehend noch zu erläuternden Merkmale des erfindungsgemäßen Gegenstandes nicht nur in der jeweils angegebenen Kombination, sondern auch in anderen Kombinationen verwendbar sind, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Ausführungsbeispiele näher erläutert, ohne jedoch hierdurch eine entsprechende Eingrenzung vorzunehmen.

20 Beispiele

Zur Auswertung der Ergebnisse der Beispiele wurden die Größen Selektivität und Umsatz herangezogen. Die Selektivität ist der Quotient von umgesetzter Menge CO und der Menge an entstandenem Methan (in Vol.-%). Die Angabe „v.e.“ steht dafür, dass
25 CO₂ vollständig erhalten bleibt. Der Umsatz bezieht sich auf CO.

Beispiel 1

Präparation eines Katalysators auf C-Basis mit 5 Gew.-% Ru und 1 Gew.-% Fe, 3 mm Stränge

30

4,4 g Ruthenium(III)chlorid-hydrat wurden in 15,0 ml VE-Wasser und 2,4 g Eisen(III)-chlorid-hydrat in 10,0 ml VE-Wasser gelöst. Die Lösungen wurden zusammengegeben und mit VE-Wasser auf 90 % der Wasseraufnahme des Aktivkohleträgers, die in diesem Fall 0,95 cm³/g betrug, verdünnt (Gesamtvolumen 41,0 ml).

35

Aktivkohlestränge mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von ungefähr 2 bis 5 mm wurden vorgelegt und tropfenweise mit der hergestellten Lösung getränkt. Träger und Tränklösung wurden während des gesamten Tränkvorganges gut durchmischt.

40

Anschließend wurde der Katalysator in einem Drehrohrofen bei 90°C mit 150 l/h Stickstoff für sechs Stunden getrocknet. Direkt im Anschluss an den Trocknungsvorgang

wurde der Katalysator im Drehrohrföfen mit einem Strom von 15 l/h Wasserstoff und 60 l/h Stickstoff reduziert. Dabei wurde der Ofen innerhalb von zwei Stunden auf 500°C aufgeheizt und dann für drei Stunden bei 500°C gehalten. Danach wurde der Katalysator unter Stickstoff auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde innerhalb von zwei Stunden nach und nach immer mehr Luft und weniger Stickstoff zugefahren, wodurch der Katalysator passiviert wurde. Die Temperatur des Katalysators lag dabei nicht mehr als 15°C über Raumtemperatur. Für den unter 2 a) beschriebenen Aktivitätstest wurde der Katalysator zu 1-2 mm Splitt zerkleinert.

10 Beispiele 2 a) und b)
Selektive Methanisierung

2 a) Für den Versuch wurde ein elektrisch beheizter Rohrreaktor mit einem Volumen von 50 ml und einem Durchmesser von 14 mm verwendet.

15 Zuunterst wurden 4 ml Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 bis 2,2 mm eingebaut, auf die anschließend die Katalysatormischung gegeben wurde. Die Katalysatormischung bestand aus 10 g Katalysator (als 1 bis 2 mm Splitt), was im Falle des Katalysators gemäß Beispiel 1 einem Volumen von ca. 21 ml entspricht, der mit ca. 10 ml Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 bis 2,2 mm gut durchmischt wurde. Als Vorschüttung dienten 14 ml Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 1,8 bis 2,2 mm, die das Restvolumen des Reaktors füllten.

25 Der Katalysator wurde zunächst mit 90 l/h Stickstoff und 10 l/h Wasserstoff bei 230°C eine Stunde lang reduziert. Die für den Versuch gewählte Gaszusammensetzung ist typisch für den Ausgang der Tieftemperatur-Stiftstufe nach der Reformierung von Methan: 33 Vol.-% H₂; 28 Vol.-% N₂; 25 Vol.-% H₂O; 13 Vol.-% CO₂; 0,5 Vol.-% CO; 0,5 Vol.-% CH₄. Es wurde eine Belastung von 5 l·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹ gewählt.

Nachdem alle Gase eingestellt und der Reaktor (nach der Reduktion bei 230°C) auf 150°C abgekühlt war, wurde der Versuch gestartet. Alle drei Stunden wurde die Temperatur innerhalb von 10 Minuten um 25°C erhöht, die Maximaltemperatur betrug 300°C.

2 b) Der unter 2 a) beschriebene Versuch wurde wiederholt, wobei aber ein herkömmlicher Katalysator auf Basis von Al₂O₃ mit 5 Gew.-% Ru und 1 Gew.-% Fe (als 1 bis 2 mm Splitt) zum Einsatz kam.

40

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt: Selektivität (siehe auch Diagramm 1)

Temperatur °C	5 % Ru + 1 % Fe/C	5 % Ru + 1 % Fe/Al ₂ O ₃
240	71 %	9 %
260	62 %	7 %
280	44 %	7 %
300	61 %	6 %

Umsatz (siehe auch Diagramm 2)

5

Temperatur °C	5 % Ru + 1 % Fe/C	5 % Ru + 1 % Fe/Al ₂ O ₃
240	95 %	97 %
260	97 %	98 %
280	89 %	99 %
300	90 %	99 %

Aus Diagramm 2 wird deutlich, dass der Umsatz beider Katalysatoren vergleichbar ist (wenn auch für den herkömmlichen Katalysator auf Al₂O₃-Basis leicht höher). Diagramm 1 zeigt jedoch, dass bei dem erfindungsgemäßen Katalysator eine deutlich höhere Selektivität erreicht wird. Zudem ist klar zu erkennen, dass besonders bei niedriger Temperatur der erfindungsgemäße Katalysator sehr gute Selektivitäten bietet.

10

Beispiel 3 a)

15 70 g 3 mm Stränge Supersorbon SX 30 (Fa Lurgi) wurden vorgelegt und bei 80°C mit 150 ml HNO₃ (konz.) für fünf Stunden aktiviert. Die aktivierte Kohle wurde anschließend gewaschen und bei 120°C getrocknet.

20 7,3 g Ruthenium(III)chlorid wurden in Wasser gelöst und mit einer Lösung, 2,4 g Eisen(III)chlorid enthaltend, gemischt, auf 41 ml Wasser verdünnt und langsam zu der aktivierten Kohle gegeben. Der Katalysator wurde bei 90°C unter Stickstoff getrocknet, dann in einem Stickstoff-Wasserstoffstrom bei 500°C reduziert. Nach dem Abkühlen wurde das Material bei Raumtemperatur passiviert.

25 Beispiel 3 b)

Der Katalysator nach Beispiel 3 a) wurde zunächst im Reaktor mit einem Wasserstoff/Stickstoff-Gasgemisch aktiviert und dann bei einer Belastung von 2,5 l·g_{Kat}⁻¹·h⁻¹ in einem Gasstrom mit 33 Vol.-% H₂; 25 Vol.-% H₂O; 28,25 Vol.-% N₂; 13 Vol.-% CO₂; 0,25 Vol.-% CO; 0,5 Vol.-% CH₄ betrieben. Die Temperatur wurde zwischen 120 und 220°C in 10 K-Schritten variiert. Die Messergebnisse zu Selektivität, Umsatz und CO-Endkonzentration sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben.

30

Temperatur [°C]	Selektivität [%]	Umsatz [%]	CO Konzentration am Reaktorausgang [ppm]
120	v.e.	84	496
130	v.e.	85	473
140	v.e.	87	417
150	v.e.	98	80
160	v.e.	99	43
170	v.e.	99	33
180	v.e.	99	26
190	v.e.	99	38
200	92	99	39
210	76	99	33
220	57	99	41

In diesem Beispiel wird das sehr breite Temperaturfenster, in dem der Katalysator betrieben werden kann, deutlich.

5

Beispiele 4

Der erfindungsgemäße Katalysator nach Beispiel 1 wurde bei der Belastung von $2,5 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ und der folgenden Gaszusammensetzung (33 Vol.-% H_2 ; 25 Vol.-% H_2O ; 28,25 Vol.-% N_2 ; 13 Vol.-% CO_2 ; 0,25 Vol.-% CO ; 0,5 Vol.-% CH_4) über eine Laufzeit von 1.000 h bei einer Temperatur von konstant 175°C betrieben. Es wurde über die Laufzeit eine CO-Konzentration von $<50 \text{ ppm}$ realisiert. Über die Laufzeit blieb CO_2 jeweils von der Reaktion unberührt. Die Konzentration von 50 ppm CO gilt als Grenzwert für den Betrieb von Brennstoffzellen auf Basis Polymerelektrolytmembranen.

15

Die Entwicklung der CO-Konzentration in Abhängigkeit von der Zeit ist aus Diagramm 3 ersichtlich.

Im Anschluss an den Versuch wurde die Temperatur der Reaktion variiert. Die Ergebnisse sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich:

20

Temperatur [°C]	Selektivität [%]	Umsatz [%]	CO-Endkonzentration [ppm]
150	v.e.	98,6	46
185	v.e.	99,1	30
200	v.e.	98,6	46

Das Beispiel unterstreicht die Langzeitstabilität des Katalysators.

Beispiel 5

Der erfindungsgemäße Katalysator nach Beispiel 1 wurde in Serie zu einem kommerziell einsetzbaren Katalysator für die Tieftemperaturkonvertierung betrieben. Dabei erfuhr der Katalysator für die selektive Methanisierung eine Belastung von $2,5 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.

Die Ein- und Ausgangswerte für beide Reaktionsstufen sind aus nachstehender Tabelle ersichtlich. Beispiel 5 a) zeigt die Werte bei dem Betrieb eines TTK-Katalysators bei 210°C, 5 b) die beim Betrieb eines TTK-Katalysators bei 220°C.

	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄
Beispiel 5 a)						
Eingang TTK	4 Vol. %	8 Vol. %	30 Vol. %	28 Vol. %	30 Vol. %	
Ausgang TTK 210°C	0,25 Vol. %	15,75 Vol. %	44 Vol. %	40 Vol. %	trocken	
Ausgang Methanisierung 175°C	350 ppm	15,9 Vol. %	43,3 Vol. %	40,7 Vol. %	trocken	0,1 Vol. %
Ausgang Methanisierung 190°C	48 ppm	15,8 Vol. %	43,1 Vol. %	40,9 Vol. %	trocken	0,2 Vol. %
Ausgang Methanisierung 200°C	45 ppm	15,7 Vol. %	42,8 Vol. %	40,9 Vol. %	trocken	0,3 Vol. %
Ausgang Methanisierung 210°C	145 ppm	15,5 Vol. %	42,5 Vol. %	41,5 Vol. %	trocken	0,5 Vol. %
Beispiel 5 b)						
Ausgangs TTK 220°C	0,18 Vol. %	15,8 Vol. %	44 Vol. %	40 Vol. %	trocken	

	CO	CO ₂	H ₂	N ₂	H ₂ O	CH ₄
Ausgang Methani- sierung 175°C	20 ppm	15,9 Vol. %	43,7 Vol. %	40,3 Vol. %	trocken	0,14 Vol. %
Ausgang Methani- sierung 190°C	44 ppm	15,8 Vol. %	43,7 Vol. %	40,3 Vol. %	trocken	0,2 Vol. %
Ausgang Methani- sierung 200°C	46 ppm	15,8 Vol. %	43,4 Vol. %	40,6 Vol. %	trocken	0,3 Vol. %
Ausgang Methani- sierung 210°C	160 ppm	15,4 Vol. %	42,4 Vol. %	41,6 Vol. %	trocken	0,6 Vol. %

Beispiel 6

5 Der erfindungsgemäße Katalysator nach Beispiel 1 wurde einer Reihe von Atmosphärenwechseln unter Betriebsbedingungen unterzogen. Dabei wurde bei konstanter Reaktortemperatur von 175°C von einer Gaszusammensetzung 1 ($2,5 \text{ l} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, 33 Vol.-% H₂; 25 Vol.-% H₂O; 28,25 Vol.-% N₂; 13 Vol.-% CO₂; 0,25 Vol.-% CO; 0,5 Vol.-% CH₄) nach kurzer Spülung mit Stickstoff auf Luft umgestellt. Nach erneuter Stickstoffspülung wurde wieder auf die ursprüngliche Gaszusammensetzung 1 umgestellt.

10

Dieses Verfahren testet die Belastbarkeit des Katalysators bei typischen Anfahr- und Abschaltprozessen in einer PEM-Brennstoffzelle. In der nachstehenden Tabelle sind die Umsatz- und Selektivitätswerte sowie die resultierende CO-Konzentration nach den einzelnen Atmosphärenwechseln aufgetragen:

15

Anzahl Wechsel	Selektivität	CO-Umsatz	CO-Konz
0	v.e.	99%	22
2	v.e.	99%	18
5	v.e.	99%	20
7	v.e.	99%	32
9	v.e.	99%	21
13	v.e.	99%	23
16	v.e.	99%	23
18	v.e.	99%	22

Anzahl Wechsel	Selektivität	CO-Umsatz	CO-Konz
20	v.e.	99%	21
25	v.e.	99%	23
27	v.e.	99%	21
30	v.e.	99%	24

Aus dem Beispiel geht klar hervor, dass der Katalysator stabil trotz Atmosphärenwechsel die Grenzkonzentration an CO von unter 50 ppm deutlich unterbietet.

Patentansprüche

1. Katalytisch aktive Zusammensetzung für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Aktivkomponente wenigstens ein
5 Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ruthenium, Rhodium, Nickel und Cobalt, und ein Trägermaterial auf Kohlebasis enthält.
2. Katalytisch aktive Zusammensetzung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Aktivkomponente und/oder das Trägermaterial mit wenigstens einem Ele-
10 ment, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Eisen, Niob, Mangan, Molybdän und Zirkonium, dotiert sind.
3. Katalytisch aktive Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-
15 zeichnet, dass die Aktivkomponente Ruthenium ist.
4. Katalytisch aktive Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, da-
durch gekennzeichnet, dass mit Eisen dotiert ist.
5. Katalytisch aktive Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, da-
20 durch gekennzeichnet, dass die Gesamtbeladung des Trägermaterials mit der Aktivkomponente 0,1 bis 20 Gew.-% beträgt.
6. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß einem der An-
25 sprüche 1 bis 5 für die selektive Methanisierung von Kohlenmonoxid.
7. Verfahren zur selektiven Methanisierung von Kohlenmonoxid, dadurch gekenn-
zeichnet, dass eine katalytisch aktive Zusammensetzung eingesetzt wird, die als
Aktivkomponente wenigstens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend
aus Ruthenium, Rhodium, Nickel und Cobalt, und ein Trägermaterial auf Kohleba-
30 sis enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Methanisierung in
einem Temperaturbereich von 100 bis 300 °C erfolgt.
- 35 9. Verwendung einer katalytisch aktiven Zusammensetzung gemäß einem der An-
sprüche 1 bis 5 bei der Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellenanwendungen.

Diagramm 1

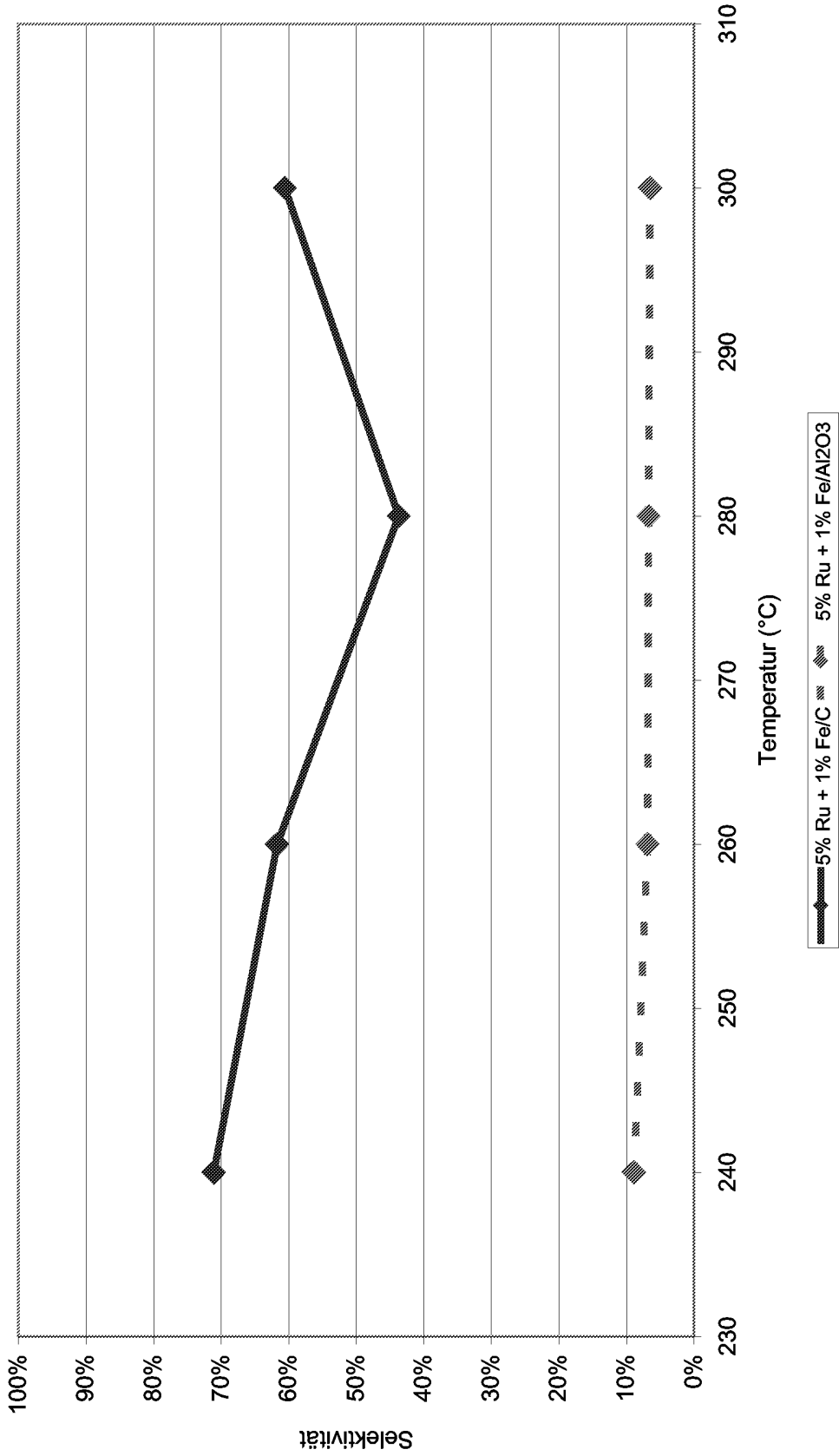


Diagramm 2

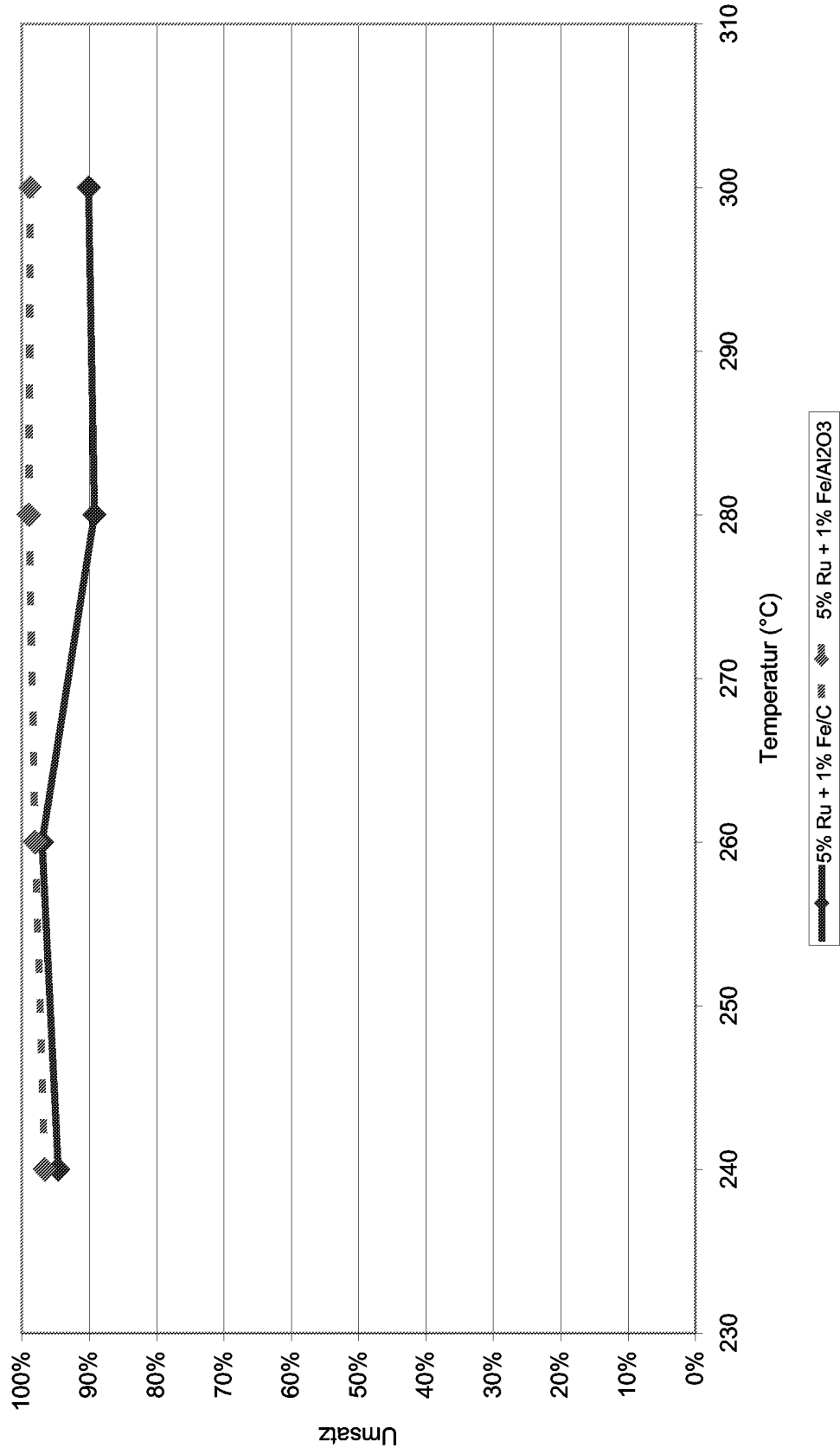
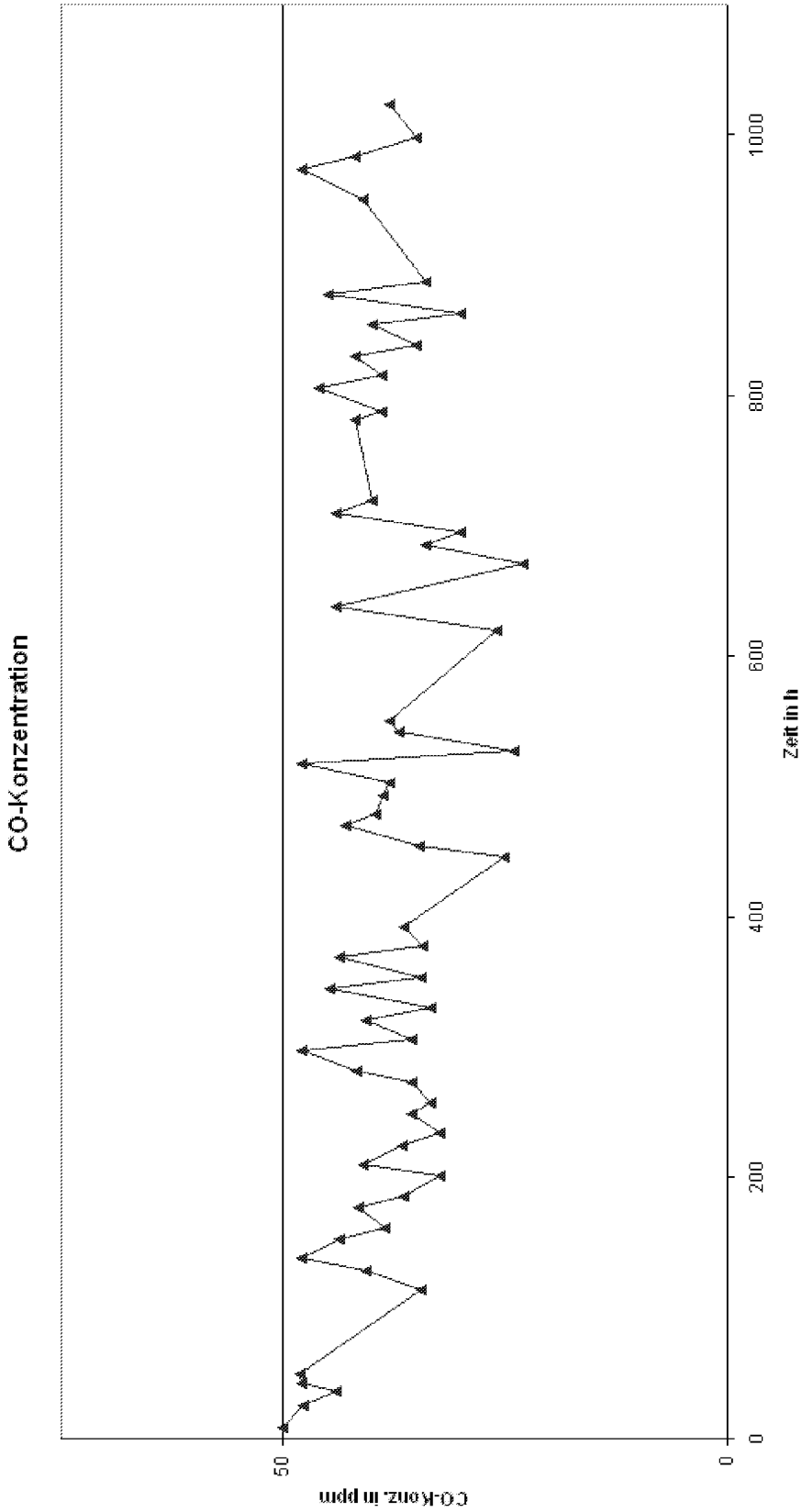


Diagramm 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/050312

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J23/89 B01J21/18 B01J23/74 B01J23/46 C01B3/58
 C07C1/02
 ADD. B01J37/02 B01J37/18

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)

B01J C01B C07C

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, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/149310 A1 (GERLACH TILL ET AL) 7 August 2003 (2003-08-07) paragraph [0036] - paragraph [0040]; claims; examples -----	1-9
X	US 4 465 787 A (HORNER ET AL) 14 August 1984 (1984-08-14) column 2, line 23 - line 40; claims; examples -----	1-9
X	US 2004/048114 A1 (SHORE LAWRENCE) 11 March 2004 (2004-03-11) paragraph [0021] - paragraph [0024] paragraph [0059] - paragraph [0065] paragraph [0027]; claims; examples ----- -/--	1-9

☒ 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

16 May 2006

Date of mailing of the international search report

23/05/2006

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

de Cauwer, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2006/050312

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 249 648 A (CHEMETRON CORPORATION; FOSTER GRANT CO. INC) 13 October 1971 (1971-10-13) page 1, line 80 - page 2, line 5 page 2, line 51 - line 76; examples 6,17 -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2006/050312

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2003149310	A1	07-08-2003	CN	1422693 A		11-06-2003
			EP	1317959 A1		11-06-2003
			JP	2003245555 A		02-09-2003

US 4465787	A	14-08-1984	DE	3130805 A1		24-02-1983
			EP	0071787 A2		16-02-1983
			JP	1673041 C		12-06-1992
			JP	3039739 B		14-06-1991
			JP	58027642 A		18-02-1983
			US	4536347 A		20-08-1985

US 2004048114	A1	11-03-2004	AU	2003262909 A1		29-03-2004
			CA	2497201 A1		18-03-2004
			EP	1537046 A1		08-06-2005
			JP	2005538019 T		15-12-2005
			WO	2004022481 A1		18-03-2004

GB 1249648	A	13-10-1971	AT	290557 B		11-06-1971
			BE	721788 A		03-04-1969
			DE	1800929 A1		21-08-1969
			DE	1817692 A1		16-10-1969
			FR	1594621 A		08-06-1970
			JP	54011271 B		14-05-1979
			NL	6814077 A		09-04-1969
			US	3424808 A		28-01-1969

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01J23/89	B01J21/18 B01J23/74 B01J23/46 C01B3/58
	C07C1/02	
ADD.	B01J37/02	B01J37/18
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01J C01B C07C		
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, PAJ		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/149310 A1 (GERLACH TILL ET AL) 7. August 2003 (2003-08-07) Absatz [0036] - Absatz [0040]; Ansprüche; Beispiele	1-9
X	US 4 465 787 A (HORNER ET AL) 14. August 1984 (1984-08-14) Spalte 2, Zeile 23 - Zeile 40; Ansprüche; Beispiele	1-9
X	US 2004/048114 A1 (SHORE LAWRENCE) 11. März 2004 (2004-03-11) Absatz [0021] - Absatz [0024] Absatz [0059] - Absatz [0065] Absatz [0027]; Ansprüche; Beispiele	1-9
	-/--	
<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		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
16. Mai 2006		23/05/2006
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 de Cauwer, R

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	GB 1 249 648 A (CHEMETRON CORPORATION; FOSTER GRANT CO. INC) 13. Oktober 1971 (1971-10-13) Seite 1, Zeile 80 - Seite 2, Zeile 5 Seite 2, Zeile 51 - Zeile 76; Beispiele 6,17 -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2006/050312

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2003149310	A1	07-08-2003	CN	1422693 A	11-06-2003
			EP	1317959 A1	11-06-2003
			JP	2003245555 A	02-09-2003
US 4465787	A	14-08-1984	DE	3130805 A1	24-02-1983
			EP	0071787 A2	16-02-1983
			JP	1673041 C	12-06-1992
			JP	3039739 B	14-06-1991
			JP	58027642 A	18-02-1983
			US	4536347 A	20-08-1985
US 2004048114	A1	11-03-2004	AU	2003262909 A1	29-03-2004
			CA	2497201 A1	18-03-2004
			EP	1537046 A1	08-06-2005
			JP	2005538019 T	15-12-2005
			WO	2004022481 A1	18-03-2004
GB 1249648	A	13-10-1971	AT	290557 B	11-06-1971
			BE	721788 A	03-04-1969
			DE	1800929 A1	21-08-1969
			DE	1817692 A1	16-10-1969
			FR	1594621 A	08-06-1970
			JP	54011271 B	14-05-1979
			NL	6814077 A	09-04-1969
			US	3424808 A	28-01-1969