

(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

19. September 2013 (19.09.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2013/135656 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C01B 3/40 (2006.01) C01B 31/18 (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01) C10K 3/02 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/054942

(22) Internationales Anmeldedatum:
12. März 2013 (12.03.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2012 203 920.1 13. März 2012 (13.03.2012) DE

(71) Anmelder: BAYER INTELLECTUAL PROPERTY
GMBH [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim
(DE).

(72) Erfinder: MLECZKO, Leslaw; Quittenweg 1, 41542
Dormagen (DE). DUFF, Daniel, Gordon; Carl-Rumpff-
Str. 5, 51373 Leverkusen (DE). KARPENKO, Alexander;
Deichtorstr. 22, 51371 Leverkusen (DE). KOCKRICK,
Emanuel; Carlo-Schmid-Str. 25, 40595 Düsseldorf (DE).
GEPERT, Vanessa; Gangolfsberg 4, 42399 Wuppertal
(DE). TULKE, Albert; Lindenstr. 24, 40764 Langenfeld

(DE). WICHMANN, Daniel; Wagnerstr. 19, 50170
Kerpen (DE).

(74) Anwalt: BIP PATENTS; c/o Bayer Intellectual Property
GmbH, Creative Campus Monheim, Alfred-Nobel-Str. 10,
40789 Monheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR REDUCING CARBON DIOXIDE AT HIGH TEMPERATURES ON MIXED METAL OXIDE
CATALYSTS IN THE FORM OF HEXAALUMINATES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR REDUKTION VON KOHLENDIOXID BEI HOHEN TEMPERATUREN AN
MISCHMETALLOXID-KATALYSATOREN IN FORM VON HEXAALUMINATEN

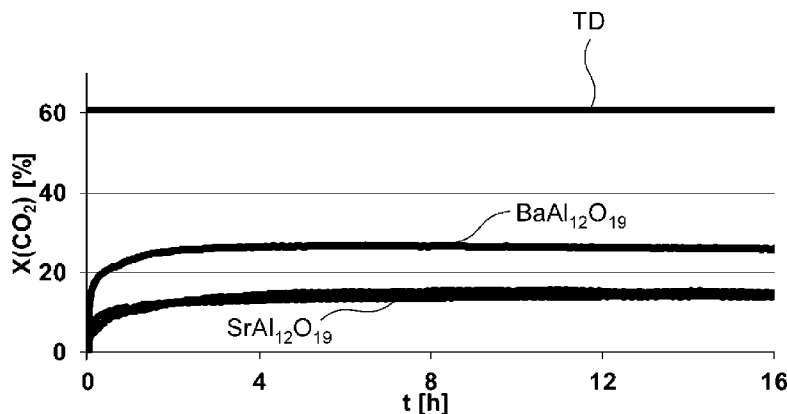


FIG. 2

(57) Abstract: A method for reducing carbon dioxide, comprising the step of reacting carbon dioxide and hydrogen in the presence of a catalyst in order to form carbon monoxide and water, is characterized in that the reaction is performed at a temperature greater than 700 °C and that the catalyst comprises a mixed metal oxide, which (I) is an oxide of the general formula $LO(Al_2O_3)_z$ and/or (II) comprises reaction products of (I) in the presence of a gas mixture comprising carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, and water at a temperature greater than 700 °C. The following applies: L is selected from the group: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and/or Lu; and $4 < z < 9$. In some examples, the mixed metal oxide comprises $BaAl_{12}O_{19}$ or $SrAl_{12}O_{19}$ or $CaAl_{12}O_{19}$.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



WO 2013/135656 A1



CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Ein Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid, umfassend den Schritt der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser, ist dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei einer Temperatur von $> 700^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird und dass der Katalysator ein Mischmetalloxid umfasst, welches (I) ein Oxid der allgemeinen Formel $\text{LO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ ist und/oder (II) Reaktionsprodukte von (I) in Gegenwart eines Gasgemischs umfassend Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser bei einer Temperatur von $> 700^{\circ}\text{C}$ umfasst. Es gilt: L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und $4 < z < 9$. In einigen Beispielen umfasst das Mischmetalloxid $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$ oder $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid bei hohen Temperaturen an Mischmetalloxid-katalysatoren in Form von Hexaaluminaten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid, umfassend den Schritt der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators unter
5 Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser. Die Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung eines solchen Katalysators in der Reduktion von Kohlendioxid.

Die sogenannte Wassergas-Verschiebungsreaktion (water gas shift reaction, WGS) wird seit Langem zur Verringerung des CO-Anteils in Synthesegas eingesetzt und beinhaltet die Reaktion von Kohlenmonoxid mit Wasser unter Bildung von Kohlendioxid und Wasserstoff. Diese Reaktion
10 ist eine Gleichgewichtsreaktion.

Sofern in einem chemischen Prozess nicht die Verringerung des Kohlenmonoxid-Gehaltes, sondern des Kohlendioxid-Gehaltes erwünscht ist, käme die umgekehrte Wassergas-Verschiebungsreaktion in Frage, welche in der englischsprachigen Literatur auch als reverse water gas shift reaction oder RWGS bekannt ist.

15 WO 2008/055776 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer katalytischen Zusammensetzung umfassend ein katalytisch aktives Metall und einen festen Träger, wobei ein Teil des katalytisch aktiven Metalls auf der äußeren Oberfläche des Trägers verteilt ist und ein weiterer Teil sich in der Kernstruktur des festen Trägers befindet und wobei der feste Träger ein Refraktäroxid und ionenleitendes Oxid ist.

20 WO 2008/031024 A1 beschreibt eine Festkörpermembran für einen Reformierungsreaktor, welche wenigstens ein anionenleitendes Oxid aus der Gruppe der Hexaaluminate, Cerate, Perowskite und anderen Mischmetalloxiden, welche molekularen Sauerstoff adsorbieren und dissoziieren können. Die Membran absorbiert und dissoziiert molekularen Sauerstoff zu hochaktivem atomaren Sauerstoff und ermöglicht Sauerstoffanionen die Diffusion durch die Membran hindurch. So wird
25 eine hohe lokale Konzentration von Sauerstoff erreicht, um die Bildung und Abscheidung von Kohlenstoffablagerungen auf den Reformierwänden zu verhindern. Ausführungsformen der Membran weisen weiterhin eine katalytische Aktivität in der Reformierung von Kohlenwasserstoffen zu Synthesegas auf. Ein Reformier mit einer Innenwand, welche die neue Membran beinhaltet wird ebenso offenbart wie ein Verfahren zur Reformierung von
30 Kohlenwasserstoffen, wie beispielsweise Dieseltreibstoff mit hohem Schwefelanteil, zur Herstellung von Synthesegas zum Einsatz in Brennstoffzellen.

WO 2009/058584 A2 betrifft einen Wassergasshift-Katalysator, umfassend ein auf einem Träger abgeschiedenes Edelmetall, wobei der Träger erhalten wird aus einer Mischung umfassend ein

Material mit einer geringen Oberfläche wie einem Aluminat und insbesondere einem Hexaaluminat sowie einem Material mit einer hohen Oberfläche wie zum Beispiel einem Mischmetalloxid, insbesondere einer Mischung aus Zirkonoxid und Ceroxid, zu welchem auch noch ein oder mehrere aus der Gruppe der Übergangsmetallaluminat mit großer Oberfläche, einem Alkali- oder Erdalkalidotierungsmittel und einem zusätzlichen Dotierungsmittel aus der Gruppe Ga, Nd, Pr, W, Ge, Au, Ag, Fe, deren Oxide und deren Mischungen hinzugefügt werden können.

WO 2005/026093 A1 beschreibt beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung von Dimethylether (DME), welches das Abtrennen eines CO₂-reichen Stroms von einem Rohproduktstrom mit DME und CO₂ aus einer DME-Synthese über Synthesegas beinhaltet. Der CO₂-reiche Strom wird in einen RWGS-Reaktor eingeführt, in dem er mit Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators reagiert, wodurch ein CO-reicher Strom erhalten wird. Der CO-reiche Strom wird in den Schritt der Methanolsynthese wieder zurückgeführt. Gemäß dieser Veröffentlichung kann ein Großteil des CO₂-Gases aus der Herstellung von DME wiederverwertet werden, wodurch die Ausbeute an DME erhöht wird und die Menge an freigesetztem CO₂ verringert wird.

Naoufal et al. (Catalysis Letters (1998), 54, 141-148) beschreibt die Synthese, Struktur und katalytischen Eigenschaften in der Methanoxidation von Fe-substituierten Bariumhexaaluminaten.

Gardner et al. (Catalysis Today (2010), 157(1-4), 166-169) berichten über die katalytische Partialoxidation von Methan über Nickel-substituierten Bariumhexaaluminat-Katalysatoren vom Typ Ba_{0,75}Ni_yAl_{12-y}O_{19-delta}. Salazar-Villalpando & Gardner (Carbon Dioxide Reduction Metallurgy, Proceedings of [a] Symposia held during [the] TMS 2008 Annual Meeting & Exhibition, New Orleans, LA, United States, Mar. 9-13, 2008 (2008), 29-33. Editor(s): Neelameggham, Neale R.; Reddy, Ramana G. Publisher: Minerals, Metals & Materials Society, Warrendale, Pa.) haben BaNi_yAl_{12-y}O_{19-delta} für die CO₂-Reduktion mittels Methanreformierung benutzt.

Verschiedene Trägerkatalysatoren wurden von Wheeler et al. (Journal of Catalysis 223 (2004) 191-199) für die vorwärts-WGS bei kurzen Kontaktzeiten getestet. Dazu gehören Nickel- sowie Edelmetall-Katalysatoren, die auf Ceroxid geträgert sind.

Um mit der RWGS-Reaktion einen wirtschaftlichen Umsatz zu erreichen, sollte sie bei einer deutlich höheren Temperatur betrieben werden (über 700 °C) als in der Literatur üblich, um das Gleichgewicht in Richtung Kohlenmonoxid zu verschieben.

Die vorliegende Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein Verfahren zur Durchführung der RWGS-Reaktion bereitzustellen, welches mit einem kostengünstigen Katalysator mit hoher Aktivität und Selektivität sowie einer Langzeitstabilität bei hohen Temperaturen betrieben werden kann.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid, umfassend den Schritt der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird und der Katalysator ein Mischmetalloxid umfasst
5 welches

(I) ein Oxid der allgemeinen Formel $\text{LO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ ist;

und/oder

(II) Reaktionsprodukte von (I) in Gegenwart eines Gasgemischs umfassend Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser bei einer Temperatur von $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ umfasst;

10 wobei gilt:

L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

$4 \leq z \leq 9$.

Es wurde überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäß eingesetzten Katalysatoren beziehungsweise deren Umwandlungsprodukte unter den herrschenden Reaktionsbedingungen stabile Katalysatoren sind, welche mit industriellen Benchmarksystemen mindestens in einer Hinsicht vergleichbar sind. Die RWGS-Reaktion kann bei den erfindungsgemäß erhöhten Temperaturen selektiv betrieben werden.
15

Es sei an dieser Stelle ausdrücklich festgehalten, dass die vorliegende Erfindung die Gewinnung von CO und H₂O durch RWGS-Reaktion betrifft. Dieses ist im Gegensatz zur WGS-Reaktion, in der möglicherweise die Rückreaktion auch zu CO und H₂O führt. Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren so durchgeführt, dass der Umsatz von CO₂ nach Beendigung der Reaktion (insbesondere nach Verlassen eines Reaktors wie beispielsweise eines axialen Strömungsreaktors) über 35 Mol-%, bevorzugt über 40 Mol-%, mehr bevorzugt über 45 Mol-%
20 und am meisten bevorzugt über 50 Mol-% liegt.
25

Als idealisierte Leitstruktur für die Wirtsgitter der substituierten Hexaaluminate kann die Formel $\text{LAl}_{12}\text{O}_{19}$ oder $\text{LAl}_{11}\text{O}_{18}$ angesehen werden. Dies kann alternativ als $\text{LO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_6$ beziehungsweise $\text{LO}_{1,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{5,5}$ ausgedrückt werden. Als L kommen insbesondere in Frage Ba, Sr, Ca, La, ... sowie andere Metalle der Erdalkalien (Gruppe 2) und seltenen Erden (Lanthanoide) sowie deren
30 Mischungen.

Hexaaluminat-Materialien können auch als "Aluminate" (vgl. US 2009/0196822 A1) beziehungsweise als "stabilisiertes Aluminiumoxid" oder "dotiertes Aluminiumoxid" (auch "beta-Aluminiumoxid") bezeichnet werden. Im strengen Sinne gilt die Bezeichnung "Hexaaluminat" nur für den Fall, dass genau $z=6$. Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysator wird der Begriff aber im breiteren Sinne benutzt, wie oben angegeben ($4 \leq z \leq 9$). Damit sind die einfachen Spinelloxide mit $z = 1$, die Monoaluminate, die als Katalysatoren in der Literatur auch für RWGS häufiger zu finden sind, ausgeschlossen.

Für den Fall eines zweiwertigen Ions an der Stelle von L kann die Formel derart postuliert werden, dass das Verhältnis zwischen LO und Al_2O_3 , nämlich das Parameter z in der für die Substituierung durch M ergänzten Strukturformel $LO(M_{(y/z)}Al_{(2-y/z)}O_3)_z$, gemäß $4 \leq z \leq 9$ variiert wird. Dabei kann L auch für eine Mischung von mehreren zweiwertigen und/oder dreiwertigen Kationen (L, L', L'', ...) stehen.

Hexaaluminat-Materialien können auch als "Aluminate" (vgl. US 2009/0196822 A1) beziehungsweise als "stabilisiertes Aluminiumoxid" oder "dotiertes Aluminiumoxid" (auch "beta-Aluminiumoxid") bezeichnet werden. Im strengen Sinne gilt die Bezeichnung "Hexaaluminat" nur für den Fall, dass genau $z=6$. Bei dem erfindungsgemäß einzusetzenden Katalysator wird der Begriff aber im breiteren Sinne benutzt, wie oben angegeben ($4 \leq z \leq 9$). Damit sind die einfachen Spinelloxide mit $z = 1$, die Monoaluminate, die als Katalysatoren in der Literatur auch für RWGS häufiger zu finden sind, ausgeschlossen.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Hexaaluminate sollte von einer perfekten Homogenität der verallgemeinerten Hexaaluminat-Phase nicht ausgegangen werden. Multiple Phasen können nach der Fällung und Kalzinierung in der Praxis bereits vorliegen, obwohl die Hexaaluminate im breiten Sinne überwiegen.

Ohne auf eine Theorie festgelegt zu sein wird angenommen dass in Gegenwart von Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und/oder Wasser bei einer Temperatur von ≥ 700 °C auch eine Phasentrennung und/oder eine Reduktion innerhalb des Katalysators stattfindet. Damit können unter Reaktionsbedingungen zum Teil metallische und/oder oxidische Partikel vorliegen, die sich auf oder in einer Matrix befinden.

Beispiele für eine solche Matrix könnten unter anderem sein: $LaAl_{12}O_{19}$, Al_2O_3 und sogar $LaAl_2O_4$. Dabei können die phasengetrenten Anteile der katalytisch aktiven Dotierungen L (und L', L'', ...), falls es mehr als eine gibt, ineinander legiert oder vermischt sein. Insgesamt sind beliebige Mischungen der unterschiedlichen Zustände möglich, sowohl unter Reaktionsbedingungen als auch im Prinzip direkt beim frischen Katalysator. Das heißt, dass einige Zustände der Aktivkomponenten nebeneinander möglich sind, wobei Metallelemente eingebaut im Trägergitter

und auch außerhalb gleichzeitig vorliegen können, sowie Metallelemente gemischt als Mischmetalloxid (beziehungsweise als Metall-Legierung) und auch getrennt/segregiert sein können.

Die mit "L" dotierten Aluminas beziehungsweise die "L"-beinhaltenden Aluminate inklusive insbesondere der L-Hexaaluminate sind von einer besonderen thermischen Stabilität gegen Sinterung gekennzeichnet. Ohne auf eine Theorie festgelegt zu sein, könnte dieses mit der überraschenden Stabilität der katalytischen Aktivität bei hohen Temperaturen zusammenhängen.

Eine physikalische Mischung von oxidischen Bestandteile eines Hexaaluminats, zum Beispiel LO und MO_x gemischt mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die erst unter Reaktionsbedingungen bei hohen Temperaturen mindestens zeitweise in eine Hexaaluminatstruktur übergeht, ist ebenfalls ein Teil der hier vorliegenden Erfindung.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Katalysatoren (beziehungsweise deren Ausgangsstrukturen) kommen insbesondere Barium-, Strontium- und Calciumhexaaluminate in Frage.

Mischmetalloxide des Typs (I) lassen sich unter anderem durch physikalische (wie PVD) sowie chemische Methoden herstellen, letztere vorwiegend in der Festphase oder Flüssigphase. Als Beispiele genannt seien Fällung, Co-Fällung, Sol-Gel-Verfahren, Imprägnierung, Zündungs-/Verbrennungsmethoden und weiterhin Gasphasenmethoden wie CVD.

Erfindungsgemäß mit eingeschlossen ist der Fall, dass unter den herrschenden Reaktionsbedingungen eine Umwandlung des Mischmetalloxids (I) zu Reaktionsprodukten (II) stattfindet. Der Begriff "Reaktionsprodukte" schließt die unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Katalysatorphasen mit ein.

Das Gasgemisch, dem der Katalysator während der Reaktion ausgesetzt wird, umfassend Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser kann diese vier Komponenten beispielsweise in einem Gehalt von ≥ 80 Gewichts-%, vorzugsweise ≥ 90 Gewichts-% und mehr bevorzugt ≥ 95 Gewichts-% enthalten.

Erfindungsgemäß vorgesehen ist eine Reaktionstemperatur von ≥ 700 °C. Vorzugsweise beträgt die Reaktionstemperatur ≥ 850 °C und mehr bevorzugt ≥ 900 °C.

Bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung werden nachfolgend beschrieben. Sie können beliebig miteinander kombiniert werden, sofern sich aus dem Zusammenhang nicht eindeutig das Gegenteil ergibt.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird weiterhin während der Reaktion ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen hinzugefügt. Geeignete Kohlenwasserstoffe sind insbesondere Alkane mit 1 bis 4 C-Atomen, besonders geeignet ist Methan. Auf diese Weise lässt sich zusätzlich zur RWGS-Reaktion auch eine Reformierung durchführen. Wenn die Reaktion
5 in einem axialen Strömungsreaktor durchgeführt wird, ist es möglich, dass die Zugabe des Kohlenwasserstoffs an beliebigen Stellen entlang der Längsachse des Reaktors stattfindet. So kann beispielsweise eine Kohlenwasserstoffzugabe am Reaktoreinlass, am Reaktorauslass und/oder an einer Position zwischen Einlass und Auslass erfolgen. Der Kohlenwasserstoff kann beispielsweise in einem Anteil von $\geq 0,01$ Volumen-% bis ≤ 20 Volumen-%, vorzugsweise $\geq 0,1$ Volumen-% bis
10 ≤ 10 Volumen-% und besonders bevorzugt ≥ 1 Volumen-% bis ≤ 10 Volumen-%, bezogen auf das Gesamtvolumen der Reaktionsgase, hinzugefügt werden. Unabhängig davon ist es bevorzugt, dass die Konzentration des Kohlenwasserstoffs nach der Reaktion, insbesondere am Ausgang eines Reaktors, in dem die Reaktion durchgeführt wird, ≤ 20 Volumen-% und vorzugsweise ≤ 10 Volumen-% beträgt.

15 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das Mischmetalloxid (I) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$. Vorzugsweise ist das Mischmetalloxid (I) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion bei einer Temperatur von ≥ 700 °C bis ≤ 1300 °C durchgeführt. Mehr bevorzugte Bereiche sind ≥ 800 °C bis
20 ≤ 1200 °C und ≥ 900 °C bis ≤ 1100 °C, insbesondere ≥ 850 °C bis ≤ 1050 °C.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion bei einem Druck von ≥ 1 bar bis ≤ 200 bar durchgeführt. Vorzugsweise beträgt der Druck ≥ 2 bar bis ≤ 50 bar, mehr bevorzugt ≥ 10 bar bis ≤ 30 bar.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der Katalysator auf
25 einem Träger aufgebracht und der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion in autothormaler Fahrweise betrieben. Diese lässt sich beispielsweise sowohl durch das Hinzufügen
30 von Sauerstoff in das Eduktgas erreichen, als auch dadurch, dass wasserstoffreiche Restgase wie Anodenrestgas, PSA-Restgas, Erdgas (vorzugsweise Methan) und/oder zusätzlicher Wasserstoff in der Gegenwart von CO_2 Brenngasquellen sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung eines ein Mischmetalloxid umfassenden Katalysators in der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff, wobei Kohlenmonoxid und Wasser gebildet werden, wobei der Katalysator ein Mischmetalloxid umfasst, welches

- 5 (I) ein Oxid der allgemeinen Formel $LO(Al_2O_3)_z$ ist;

und/oder

- (II) Reaktionsprodukte von (I) in Gegenwart eines Gasgemischs umfassend Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser bei einer Temperatur von ≥ 700 °C umfasst;

wobei gilt:

- 10 L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

$$4 \leq z \leq 9.$$

Der Begriff "Reaktionsprodukte" schließt die unter Reaktionsbedingungen vorliegenden Katalysatorphasen mit ein.

- 15 Hinsichtlich weiterer Erläuterungen und Details wird zur Vermeidung von Wiederholungen auf die Ausführungen im Zusammenhang mit dem erfindungsgemäßen Verfahren verwiesen. Vorzugsweise umfasst das Mischmetalloxid (I) $BaAl_{12}O_{19}$, $SrAl_{12}O_{19}$ und/oder $CaAl_{12}O_{19}$. Noch mehr bevorzugt ist das Mischmetalloxid (I) $BaAl_{12}O_{19}$, $SrAl_{12}O_{19}$ und/oder $CaAl_{12}O_{19}$.

- 20 Es ist weiterhin bevorzugt, dass der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist und der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

Weitere Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens werden in Verbindung mit den nachfolgenden Figuren erläutert, ohne hierauf beschränkt zu sein.

- 25 FIG. 1 zeigt schematisch eine expandierte Ansicht eines Reaktors zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

FIG. 2 zeigt Umsatzkurven für CO_2 in verschiedenen RWGS-Experimenten

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Reaktion in einem Strömungsreaktor durchgeführt werden, welcher in Strömungsrichtung der Reaktionsgase gesehen eine Mehrzahl von Heizebenen

100, 101, 102, 103 umfasst, welche mittels Heizelementen 110, 111, 112, 113 elektrisch beheizt werden, wobei die Heizebenen 100, 101, 102, 100 von den Reaktionsgasen durchströmbar sind, wobei an mindestens einem Heizelement 110, 111, 112, 113 der Katalysator angeordnet ist und dort beheizbar ist und mindestens einmal eine Zwischenebene 200, 201, 202 zwischen zwei
5 Heizebenen 100, 101, 102, 103 angeordnet ist, wobei die Zwischenebene 200, 201, 202 ebenfalls von den Reaktionsgasen durchströmbar ist.

In Strömungsrichtung der Reaktionsgase gesehen weist der Reaktor eine Mehrzahl von (im vorliegenden Fall vier) Heizebenen 100, 101, 102, 103 auf, welche mittels entsprechender Heizelemente 110, 111, 112, 113 elektrisch beheizt werden. Die Heizebenen 100, 101, 102, 103
10 werden im Betrieb des Reaktors von den Reaktionsgasen durchströmt und die Heizelemente 110, 111, 112, 113 werden von den Reaktionsgasen kontaktiert.

An mindestens einem Heizelement 110, 111, 112, 113 ist der Katalysator angeordnet und ist dort beheizbar. Der Katalysator kann direkt oder indirekt mit den Heizelementen 110, 111, 112, 113 verbunden sein, so dass diese Heizelemente den Katalysatorträger oder einen Träger für den
15 Katalysatorträger darstellen.

In dem Reaktor erfolgt somit die Wärmeversorgung der Reaktion elektrisch und wird nicht von Außen mittels Strahlung durch die Wandungen des Reaktors eingebracht, sondern direkt in das Innere des Reaktionsraumes. Es wird eine direkte elektrische Beheizung des Katalysators realisiert.

Für die Heizelemente 110, 111, 112, 113 kommen bevorzugt Heizleiterlegierungen wie FeCrAl-Legierungen zum Einsatz. Alternativ zu metallischen Werkstoffen können zudem auch elektrisch leitfähige Si-basierte Materialien, besonders bevorzugt SiC, und/oder kohlenstoffbasierte Materialien eingesetzt werden.
20

Im erfindungsgemäßen einzusetzenden Reaktor ist weiterhin mindestens einmal eine zum Beispiel keramische Zwischenebene 200, 201, 202 (die vorzugsweise von einem keramischen oder metallischen Traggerüst/-ebene getragen wird) zwischen zwei Heizebenen 100, 101, 102, 103
25 angeordnet, wobei die Zwischenebene(n) 200, 201, 202 beziehungsweise der Inhalt 210, 211, 212 einer Zwischenebene 200, 201, 202 ebenfalls im Betrieb des Reaktors vom den Reaktionsgasen durchströmt werden. Dieses hat den Effekt einer Homogenisierung der Fluidströmung. Es ist auch möglich, dass zusätzlicher Katalysator in einer oder mehreren Zwischenebenen 200, 201, 202 oder
30 weiteren Isolationselementen im Reaktor vorhanden ist. Dann kann eine adiabatische Reaktion ablaufen.

Bei der Verwendung von FeCrAl-Heizleitern kann die Tatsache ausgenutzt werden, dass das Material durch Temperatureinwirkung in Gegenwart von Luft/Sauerstoff eine Al_2O_3 -Schutzschicht

ausbildet. Diese Passivierungsschicht kann als Grundlage eines Washcoats dienen, welcher als katalytisch aktive Beschichtung fungiert. Damit ist die direkte Widerstandsbeheizung des Katalysators beziehungsweise die Wärmeversorgung der Reaktion direkt über die katalytische Struktur realisiert. Es ist auch, bei Verwendung anderer Heizleiter, die Bildung anderer
5 Schutzschichten wie beispielsweise von Si-O-C-Systemen möglich.

Die Druckaufnahme im Reaktor kann über einen druckfesten Stahlmantel erfolgen. Unter Verwendung geeigneter keramischer Isolationsmaterialien kann erreicht werden, dass der drucktragende Stahl Temperaturen von weniger als 200 °C und, wo notwendig, auch weniger als 60 °C ausgesetzt wird. Durch entsprechende Vorrichtungen kann dafür gesorgt werden, dass bei
10 Taupunktsunterschreitung keine Auskondensation von Wasser am Stahlmantel erfolgt.

Die elektrischen Anschlüsse sind in FIG. 1 nur sehr schematisch dargestellt. Sie können im kalten Bereich des Reaktors innerhalb einer Isolierung zu den Enden des Reaktors geführt oder seitlich aus den Heizelementen 110, 111, 112, 113 durchgeführt werden, so dass die eigentlichen elektrischen Anschlüsse im kalten Bereich des Reaktors vorgesehen sein können. Die elektrische
15 Beheizung erfolgt mit Gleichstrom oder Wechselstrom.

Der Einsatz der elektrisch beheizten Elemente im Eintrittsbereich des Reaktors wirkt sich auch positiv im Hinblick auf das Kaltstart- und Anfahrverhalten aus, insbesondere in Hinblick auf das rasche Aufheizen auf Reaktionstemperatur und die bessere Kontrollierbarkeit.

Der Katalysator kann prinzipiell als lose Schüttung, als Washcoat oder auch als monolithischer Formkörper auf den Heizelementen 110, 111, 112, 113 vorliegen. Es ist jedoch bevorzugt, dass der
20 Katalysator direkt oder indirekt mit den Heizelementen 110, 111, 112, 113 verbunden ist, so dass diese Heizelemente den Katalysatorträger oder einen Träger für den Katalysatorträger darstellen.

Es ist auch möglich, dass zusätzlicher Katalysator in einer oder mehreren Zwischenebenen 200, 201, 202 oder weiteren Isolationselementen im Reaktor vorhanden ist.

25 Durch geeignete Formgebung kann eine Oberflächenvergrößerung erreicht werden. Es ist möglich, dass in den Heizebenen 100, 101, 102, 103 Heizelemente 110, 111, 112, 113 angeordnet sind, welche spiralförmig, mäanderförmig, gitterförmig und/oder netzförmig aufgebaut sind.

Die (beispielsweise keramischen) Zwischenebenen 200, 201, 202 respektive ihr Inhalt 210, 211, 212 umfassen ein gegenüber den Reaktionsbedingungen beständiges Material, beispielsweise einen
30 keramischen Schaum. Sie dienen zur mechanischen Abstützung der Heizebenen 100, 101, 102, 103 sowie zur Durchmischung und Verteilung des Gasstroms. Gleichzeitig ist so eine elektrische Isolierung zwischen zwei Heizebenen möglich. Es ist bevorzugt, dass das Material des Inhalts 210, 211, 212 einer Zwischenebene 200, 201, 202 Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride

von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

Die Zwischenebene 200, 201, 202 kann beispielsweise eine lose Schüttung von Festkörpern umfassen. Diese Festkörper selbst können porös oder massiv sein, so dass das Fluid durch Lücken
5 zwischen den Festkörpern hindurchströmt. Es ist bevorzugt, dass das Material der Festkörper Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst. Ein Beispiel hierfür ist SiC. Ferner bevorzugt ist Cordierit.

Es ist ebenfalls möglich, dass die Zwischenebene 200, 201, 202 einen einstückigen porösen Festkörper umfasst. In diesem Fall durchströmt das Fluid die Zwischenebene über die Poren des
10 Festkörpers. Bevorzugt sind Wabenmonolithe, wie sie beispielsweise bei der Abgasreinigung von Verbrennungsmotoren eingesetzt werden.

Hinsichtlich der baulichen Abmessungen ist bevorzugt, dass die durchschnittliche Länge einer Heizebene 100, 101, 102, 103 in Strömungsrichtung des Fluids gesehen und die durchschnittliche Länge einer Zwischenebene 200, 201, 202 in Strömungsrichtung des Fluids gesehen in einem
15 Verhältnis von $\geq 0,01:1$ bis $\leq 100:1$ zueinander stehen. Noch vorteilhafter sind Verhältnisse von $\geq 0,1:1$ bis $\leq 10:1$ oder $0,5:1$ bis $\leq 5:1$.

Es ist weiterhin möglich, dass an zumindest einem Heizelement 110, 111, 112, 113 eine von den übrigen Heizelementen 110, 111, 112, 113 verschiedene Menge und/oder Art des Katalysators vorliegt. Vorzugsweise sind die Heizelemente 110, 111, 112, 113 so eingerichtet, dass sie jeweils
20 unabhängig voneinander elektrisch beheizt werden können. Entsprechend können im erfindungsgemäßen Verfahren die einzelnen Heizelemente 110, 111, 112, 113 mit einer unterschiedlichen Heizleistung betrieben werden.

Im Endergebnis können die einzelnen Heizebenen einzeln gesteuert und geregelt werden. Im Reaktoreintrittsbereich kann nach Bedarf auch auf einen Katalysator in den Heizebenen verzichtet
25 werden, so dass ausschließlich die Aufheizung und keine Reaktion im Eintrittsbereich erfolgt. Dieses ist insbesondere im Hinblick auf das Anfahren des Reaktors von Vorteil. Wenn sich die einzelnen Heizelemente 110, 111, 112, 113 in Leistungseintrag, Katalysatorbeladung und/oder Katalysatorart unterscheiden, kann ein für die jeweilige Reaktion angepasstes Temperaturprofil erreicht werden. In Hinblick auf die Anwendung für endotherme Gleichgewichtsreaktionen ist
30 dieses beispielsweise ein Temperaturprofil, das die höchsten Temperaturen und damit den höchsten Umsatz am Reaktoraustritt erreicht.

Der Reaktor kann modular aufgebaut sein. Ein Modul kann beispielsweise eine Heizebene, eine Zwischenebene, die elektrische Kontaktierung und die entsprechenden weiteren Isolationsmaterialien und Wärmedämmstoffe enthalten.

- Die vorliegende Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele noch näher beschrieben, ohne
5 jedoch hierauf beschränkt zu sein.

Synthese der Katalysatoren:**Beispiel 1: Bariumhexaaluminat per Co-Fällung**

Eine Portion $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (10 mmol) wurde in 100 ml heißem entionisiertem Wasser aufgelöst und auf pH 1 mittels Zugabe von konzentrierter Salpetersäure eingestellt. Eine Portion $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
5 (120 mmol) wurde beim Rühren hinzugegeben und vollständig auflösen gelassen.

Eine Menge $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (500 mmol) wurde in 250 ml Wasser aufgelöst, auf 60 °C aufgewärmt und bei der Temperatur gehalten. Die gemischte Metallsalzlösung wurde langsam, bei kräftigem Rühren, zur Ammoniumcarbonatlösung hinzugegeben. Das so gebildete Slurry wurde bei fortgeführtem Rühren 3 h in der Mutterlauge bei 60 °C altern lassen, dann filtriert, das Filterkuchen
10 auf der Nutsche (möglichst nitratfrei) gewaschen und dann bei 110 °C in Luft über Nacht trocknen gelassen.

Danach wurde der Katalysator gemörsert und während 5 h bei 1300 °C unter Luftatmosphäre kalziniert.

Beispiel 2: Strontiumhexaaluminat per Co-Fällung

15 Eine Portion $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (10 mmol) wurde in 100 ml heißem entionisiertem Wasser aufgelöst und auf pH1 mittels Zugabe von konzentrierter Salpetersäure eingestellt. Eine Portion $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (120 mmol) wurde beim Rühren hinzugegeben und vollständig auflösen gelassen.

Eine Menge $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (500 mmol) wurde in 250 ml Wasser aufgelöst, auf 60 °C aufgewärmt und bei der Temperatur gehalten. Die gemischte Metallsalzlösung wurde langsam, bei kräftigem
20 Rühren, zur Ammoniumcarbonatlösung hinzugegeben. Das so gebildete Slurry wurde bei fortgeführtem Rühren 3 h in der Mutterlauge bei 60 °C altern lassen, dann filtriert, das Filterkuchen auf der Nutsche (möglichst nitratfrei) gewaschen und dann bei 110 °C in Luft über Nacht trocknen gelassen.

Danach wurde der Katalysator gemörsert und während 5 h bei 1300 °C unter Luftatmosphäre
25 kalziniert.

RWGS-Reaktionen:

Allgemeine Versuchsbeschreibung: im Rahmen der katalytischen Tests wurden zunächst jeweils von 0,5 bis 4 mg des Katalysators mit 210 mg eines SiC-Verdünnungsmaterials jeweils in der Siebgrößenfraktion von 100-200 µm beziehungsweise 125-185 µm miteinander intensiv vermischt.

Die katalytischen Untersuchungen wurden in einem U-rohrförmigen Festbettreaktor aus Quarzglas bei einer Ofentemperatur von 850 °C (mit einer Raumgeschwindigkeit von 100000 l/h) durchgeführt. Hierbei wurde die Probe im Stickstofffluss (250 Nml/min) auf die Zieltemperatur von 850 °C aufgeheizt. Anschließend wurden die Reaktivgase Wasserstoff (75 Nml/min) und Kohlenstoffdioxid (50 Nml/min) unter gleichzeitiger Reduktion des Stickstoffflusses auf 125 Nml/min im Bypass zudosiert. Nach einer Mischdauer von 30 min wurden diese auf das sich im Reaktor befindliche Katalysatorsystem beaufschlagt. Nach einer Reaktionsdauer von bis zu 65 h wurde der Katalysator unter Inertbedingungen auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Analyse des Produktgasgemisches erfolgte mithilfe eines Multikanalinfrarotanalysators.

10 Beispiel 3: Vergleich der Katalysatoren $\text{MAl}_{12}\text{O}_{19}$ (M = Sr, Ba)

Die nachfolgende Tabelle fasst die Ergebnisse des Katalysatorvergleiches in der RWGS-Reaktion der in Beispielen 1 und 2 hergestellten Katalysatoren zusammen. Die Angabe " $X_{7,5h}(\text{CO}_2)$ [%]" bedeutet den Umsatz an CO_2 , hier nach 7,5 Stunden, ausgedrückt in Mol-Prozent. Die Angabe " $r_{\text{eff};7,5h}(\text{CO}_2)$ " gibt die entsprechende mittlere Reaktionsgeschwindigkeit von CO_2 an und " $X_{7,5h}(\text{CO}_2)/X_{3h}(\text{CO}_2)$ " ist der Quotient aus dem CO_2 -Umsatz nach 7,5 Stunden und nach 3 Stunden.

Katalysator	$X_{7,5h}(\text{CO}_2)$ [%]	$r_{\text{eff}, 7,5h}(\text{CO}_2)$ [mol/s/g* 10^{-6}]	$X_{7,5h}(\text{CO}_2)/X_{3h}(\text{CO}_2)$
$\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$	13,6	1228	1,02
$\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$	26,6	2354	1,01

Die Ergebnisse dieser Experimente sind weiterhin in FIG. 2 dargestellt, welche die CO_2 -Umsatzkurven über der Reaktionsdauer für diese Katalysatoren dargestellt. Die thermodynamische Limitierung bei ca. 60% Umsatz ist durch "TD" gekennzeichnet. Dabei ist erkennbar, dass für Ba-basierte Systeme höhere Aktivitäten resultieren als für vergleichbare Sr-Strukturen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Reduktion von Kohlendioxid, umfassend den Schritt der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff in Gegenwart eines Katalysators unter Bildung von Kohlenmonoxid und Wasser, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Reaktion bei einer
5 Temperatur von $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird und der Katalysator ein Mischmetalloxid umfasst, welches
 - (I) ein Oxid der allgemeinen Formel $\text{LO}(\text{Al}_2\text{O}_3)_z$ ist;

und/oder
 - (II) Reaktionsprodukte von (I) in Gegenwart eines Gasgemischs umfassend Kohlendioxid,
10 Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser bei einer Temperatur von $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ umfasst;

wobei gilt:

L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

 $4 \leq z \leq 9$.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei weiterhin während der Reaktion ein Kohlenwasserstoff mit 1 bis 4 C-Atomen hinzugefügt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei das Mischmetalloxid (I) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ umfasst.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Reaktion bei einer Temperatur von
20 $\geq 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $\leq 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Reaktion bei einem Druck von ≥ 1 bar bis ≤ 200 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist und der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Oxide, Carbide,
25 Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Reaktion in autothermaler Fahrweise betrieben wird.

8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Reaktion in einem Strömungsreaktor durchgeführt werden, welcher in Strömungsrichtung der Reaktionsgase gesehen eine Mehrzahl von Heizebenen (100, 101, 102, 103) umfasst, welche mittels Heizelementen (110, 111, 112, 113) elektrisch beheizt werden, wobei die Heizebenen (100, 101, 102, 100) von den Reaktionsgasen durchströmbar sind, wobei an mindestens einem Heizelement (110, 111, 112, 113) der Katalysator angeordnet ist und dort beheizbar ist und mindestens einmal eine Zwischenebene (200, 201, 202) zwischen zwei Heizebenen (100, 101, 102, 103) angeordnet ist, wobei die Zwischenebene (200, 201, 202) ebenfalls von den Reaktionsgasen durchströmbar ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8, wobei in den Heizebenen (100, 101, 102, 103) Heizelemente (110, 111, 112, 113) angeordnet sind, welche spiralförmig, mäanderförmig, gitterförmig und/oder netzförmig aufgebaut sind.
10. Verfahren gemäß Anspruch 8 oder 9, wobei das Material des Inhalts (210, 211, 212) einer Zwischenebene (200, 201, 202) Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium umfasst.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 10, wobei an zumindest einem Heizelement (110, 111, 112, 113) eine von den übrigen Heizelementen (110, 111, 112, 113) verschiedene Menge und/oder Art des Katalysators vorliegt.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 8 bis 11, wobei die einzelnen Heizelemente (110, 111, 112, 113) mit einer unterschiedlichen Heizleistung betrieben werden.
13. Verwendung eines ein Mischmetalloxid umfassenden Katalysators in der Reaktion von Kohlendioxid und Wasserstoff, wobei Kohlenmonoxid und Wasser gebildet werden, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Katalysator ein Mischmetalloxid umfasst, welches
- (I) ein Oxide der allgemeinen Formel $LO(Al_2O_3)_z$ ist;
- und/oder
- (II) Reaktionsprodukte von (I) in Gegenwart eines Gasgemischs umfassend Kohlendioxid, Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Wasser bei einer Temperatur von $\geq 700^\circ C$ umfasst;
- wobei gilt:
- L ist ausgewählt aus der Gruppe: Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Sn, Pb, Mn, In, Tl, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und/oder Lu; und

$$4 \leq z \leq 9.$$

14. Verwendung gemäß Anspruch 13, wobei das Mischmetalloxid (I) $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ und/oder $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ umfasst.
15. Verwendung gemäß Anspruch 13 oder 14, wobei der Katalysator auf einem Träger
5 aufgebracht ist und der Träger ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Oxide, Carbide, Nitride, Phosphide und/oder Boride von Aluminium, Silizium und/oder Zirkonium.

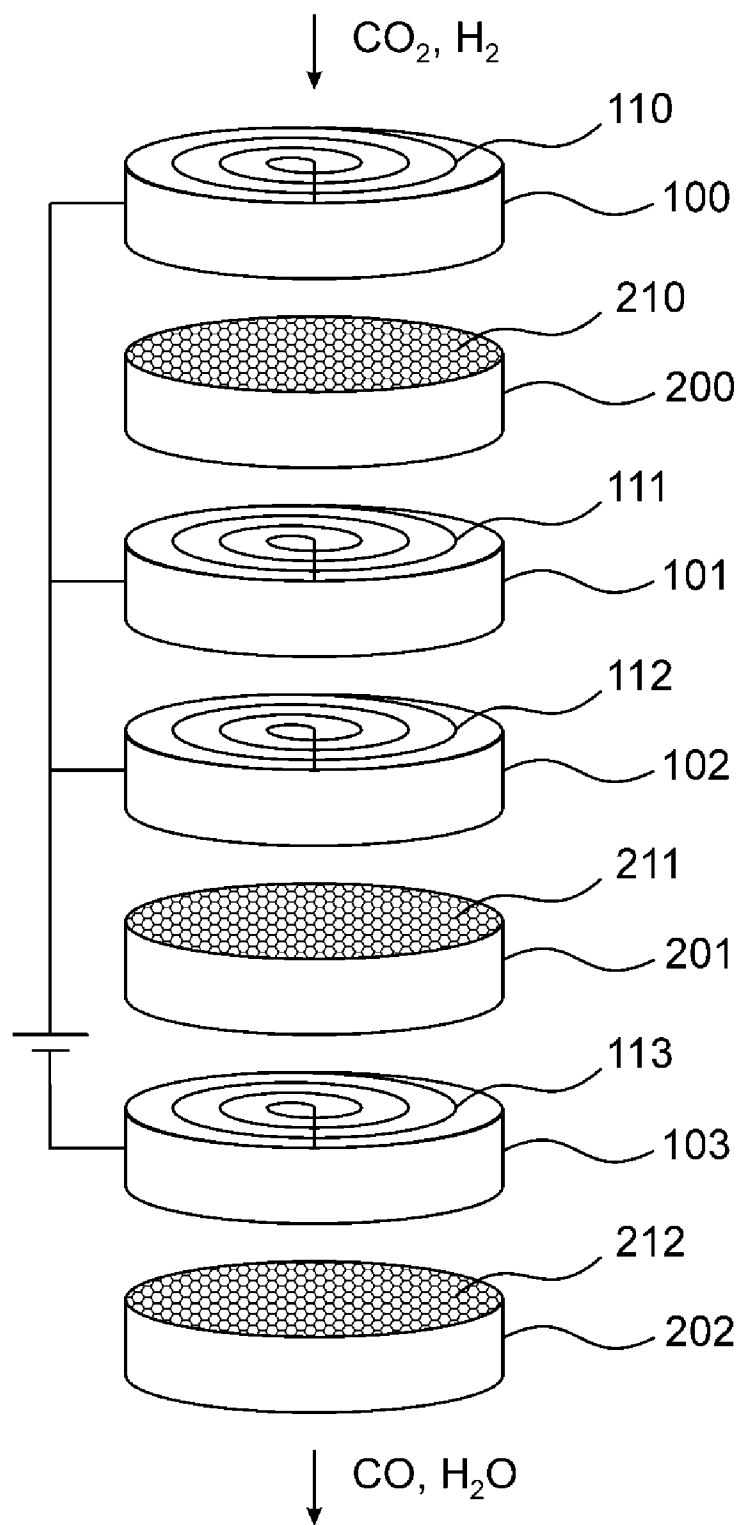


FIG. 1

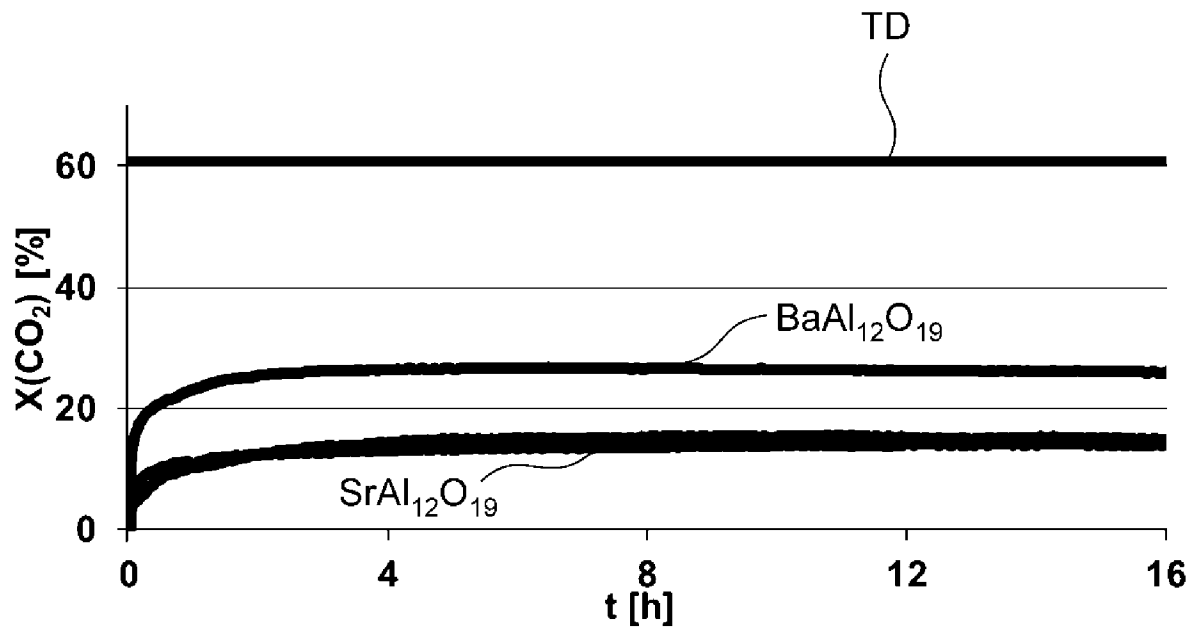


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054942

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C01B3/40 B01J19/24 C01B31/18 C10K3/02 ADD.																	
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 B01J C10K																	
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 practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data																	
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>US 4 265 868 A (KAMODY JOHN F) 5 May 1981 (1981-05-05) column 6, line 5 - line 55 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2008/033812 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; SINGH NAVNEET R [US]; AGRAWAL RAKESH) 20 March 2008 (2008-03-20) paragraph [0046] - paragraph [0048]; figures 4,5 -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) paragraph [0043] -----</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2004/086432 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) examples 1-5 ----- -/-</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	Y	US 4 265 868 A (KAMODY JOHN F) 5 May 1981 (1981-05-05) column 6, line 5 - line 55 -----	1-15	Y	WO 2008/033812 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; SINGH NAVNEET R [US]; AGRAWAL RAKESH) 20 March 2008 (2008-03-20) paragraph [0046] - paragraph [0048]; figures 4,5 -----	1-15	Y	US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) paragraph [0043] -----	1-15	Y	US 2004/086432 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) examples 1-5 ----- -/-	1-15
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.															
Y	US 4 265 868 A (KAMODY JOHN F) 5 May 1981 (1981-05-05) column 6, line 5 - line 55 -----	1-15															
Y	WO 2008/033812 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; SINGH NAVNEET R [US]; AGRAWAL RAKESH) 20 March 2008 (2008-03-20) paragraph [0046] - paragraph [0048]; figures 4,5 -----	1-15															
Y	US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20 October 2005 (2005-10-20) paragraph [0043] -----	1-15															
Y	US 2004/086432 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 6 May 2004 (2004-05-06) examples 1-5 ----- -/-	1-15															
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.																	
* Special categories of cited documents : <table border="0"> <tr> <td> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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 </td> <td> "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 </td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent 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		Date of mailing of the international search report															
30 May 2013		05/06/2013															
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Cristescu, Ioana															

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/054942

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2009/118119 A1 (RATNASAMY CHANDRA [US] ET AL) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraph [0023] - paragraph [0039]; figures 1-3 -----	1-15
Y	DE 10 2010 033316 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 28 April 2011 (2011-04-28) paragraph [0045] - paragraph [0054]; figure 2 -----	8-12
Y	EP 2 278 247 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 26 January 2011 (2011-01-26) paragraph [0037]; figures 2-4 -----	8-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054942

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 4265868	A	05-05-1981	CA	1106178 A1		04-08-1981
			US	4265868 A		05-05-1981

WO 2008033812	A2	20-03-2008	US	2008115415 A1		22-05-2008
			WO	2008033812 A2		20-03-2008

US 2005232857	A1	20-10-2005	AU	2005238426 A1		10-11-2005
			CA	2561427 A1		10-11-2005
			CN	101001695 A		18-07-2007
			EP	1771376 A2		11-04-2007
			JP	4988552 B2		01-08-2012
			JP	2007532305 A		15-11-2007
			KR	20070044802 A		30-04-2007
			US	2005232857 A1		20-10-2005
			US	2007116639 A1		24-05-2007
			US	2008038186 A1		14-02-2008
			WO	2005105664 A2		10-11-2005

US 2004086432	A1	06-05-2004	NONE			

US 2009118119	A1	07-05-2009	NONE			

DE 102010033316	A1	28-04-2011	CN	101994550 A		30-03-2011
			DE	102010033316 A1		28-04-2011
			US	7829048 B1		09-11-2010

EP 2278247	A1	26-01-2011	AT	455591 T		15-02-2010
			AU	2603802 A		18-06-2002
			AU	2603902 A		18-06-2002
			AU	2729102 A		18-06-2002
			AU	2730702 A		18-06-2002
			AU	3658402 A		18-06-2002
			BR	0115947 A		04-11-2003
			BR	0115948 A		25-02-2004
			CA	2436868 A1		13-06-2002
			CA	2436884 A1		13-06-2002
			CA	2436997 A1		13-06-2002
			CN	1483133 A		17-03-2004
			CN	1627986 A		15-06-2005
			DK	1347826 T3		17-05-2010
			EP	1345679 A2		24-09-2003
			EP	1346183 A1		24-09-2003
			EP	1347826 A1		01-10-2003
			EP	2278247 A1		26-01-2011
			ES	2340760 T3		09-06-2010
			HK	1061886 A1		23-01-2009
			HK	1077247 A1		07-03-2008
			JP	4318917 B2		26-08-2009
			JP	4596735 B2		15-12-2010
			JP	5015690 B2		29-08-2012
			JP	2004515432 A		27-05-2004
			JP	2004525484 A		19-08-2004
			JP	2007326777 A		20-12-2007
			MX	PA03004997 A		05-09-2003
			MX	PA03004998 A		05-09-2003
			NO	20032521 A		24-07-2003
			NO	20032522 A		04-06-2003
			US	2002083646 A1		04-07-2002

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2013/054942

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
		US 2002090326 A1	11-07-2002
		US 2002090334 A1	11-07-2002
		US 2002094310 A1	18-07-2002
		US 2002098129 A1	25-07-2002
		US 2006254141 A1	16-11-2006
		US 2007186475 A1	16-08-2007
		WO 0245836 A1	13-06-2002
		WO 0245838 A1	13-06-2002
		WO 0245839 A1	13-06-2002
		WO 0246676 A1	13-06-2002
		WO 0247186 A2	13-06-2002

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C01B3/40 B01J19/24 C01B31/18 C10K3/02
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C01B B01J C10K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 265 868 A (KAMODY JOHN F) 5. Mai 1981 (1981-05-05) Spalte 6, Zeile 5 - Zeile 55 -----	1-15
Y	WO 2008/033812 A2 (PURDUE RESEARCH FOUNDATION [US]; SINGH NAVNEET R [US]; AGRAWAL RAKESH) 20. März 2008 (2008-03-20) Absatz [0046] - Absatz [0048]; Abbildungen 4,5 -----	1-15
Y	US 2005/232857 A1 (LOMAX FRANKLIN D JR [US] ET AL LOMAX JR FRANKLIN D [US] ET AL) 20. Oktober 2005 (2005-10-20) Absatz [0043] -----	1-15
Y	US 2004/086432 A1 (LABARGE WILLIAM J [US] ET AL) 6. Mai 2004 (2004-05-06) Beispiele 1-5 -----	1-15
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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

30. Mai 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/06/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cristescu, Ioana

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2009/118119 A1 (RATNASAMY CHANDRA [US] ET AL) 7. Mai 2009 (2009-05-07) Absatz [0023] - Absatz [0039]; Abbildungen 1-3	1-15
Y	----- DE 10 2010 033316 A1 (GM GLOBAL TECH OPERATIONS INC [US]) 28. April 2011 (2011-04-28) Absatz [0045] - Absatz [0054]; Abbildung 2	8-12
Y	----- EP 2 278 247 A1 (TEXACO DEVELOPMENT CORP [US]) 26. Januar 2011 (2011-01-26) Absatz [0037]; Abbildungen 2-4 -----	8-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/054942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 4265868	A	05-05-1981	CA	1106178 A1	04-08-1981
			US	4265868 A	05-05-1981

WO 2008033812	A2	20-03-2008	US	2008115415 A1	22-05-2008
			WO	2008033812 A2	20-03-2008

US 2005232857	A1	20-10-2005	AU	2005238426 A1	10-11-2005
			CA	2561427 A1	10-11-2005
			CN	101001695 A	18-07-2007
			EP	1771376 A2	11-04-2007
			JP	4988552 B2	01-08-2012
			JP	2007532305 A	15-11-2007
			KR	20070044802 A	30-04-2007
			US	2005232857 A1	20-10-2005
			US	2007116639 A1	24-05-2007
			US	2008038186 A1	14-02-2008
			WO	2005105664 A2	10-11-2005

US 2004086432	A1	06-05-2004	KEINE		

US 2009118119	A1	07-05-2009	KEINE		

DE 102010033316	A1	28-04-2011	CN	101994550 A	30-03-2011
			DE	102010033316 A1	28-04-2011
			US	7829048 B1	09-11-2010

EP 2278247	A1	26-01-2011	AT	455591 T	15-02-2010
			AU	2603802 A	18-06-2002
			AU	2603902 A	18-06-2002
			AU	2729102 A	18-06-2002
			AU	2730702 A	18-06-2002
			AU	3658402 A	18-06-2002
			BR	0115947 A	04-11-2003
			BR	0115948 A	25-02-2004
			CA	2436868 A1	13-06-2002
			CA	2436884 A1	13-06-2002
			CA	2436997 A1	13-06-2002
			CN	1483133 A	17-03-2004
			CN	1627986 A	15-06-2005
			DK	1347826 T3	17-05-2010
			EP	1345679 A2	24-09-2003
			EP	1346183 A1	24-09-2003
			EP	1347826 A1	01-10-2003
			EP	2278247 A1	26-01-2011
			ES	2340760 T3	09-06-2010
			HK	1061886 A1	23-01-2009
			HK	1077247 A1	07-03-2008
			JP	4318917 B2	26-08-2009
			JP	4596735 B2	15-12-2010
			JP	5015690 B2	29-08-2012
			JP	2004515432 A	27-05-2004
			JP	2004525484 A	19-08-2004
			JP	2007326777 A	20-12-2007
			MX	PA03004997 A	05-09-2003
			MX	PA03004998 A	05-09-2003
			NO	20032521 A	24-07-2003
			NO	20032522 A	04-06-2003
			US	2002083646 A1	04-07-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/054942

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
		US 2002090326 A1	11-07-2002
		US 2002090334 A1	11-07-2002
		US 2002094310 A1	18-07-2002
		US 2002098129 A1	25-07-2002
		US 2006254141 A1	16-11-2006
		US 2007186475 A1	16-08-2007
		WO 0245836 A1	13-06-2002
		WO 0245838 A1	13-06-2002
		WO 0245839 A1	13-06-2002
		WO 0246676 A1	13-06-2002
		WO 0247186 A2	13-06-2002
