



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2007 009 556 A1** 2008.10.23

(12)

## Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2007 009 556.4**

(22) Anmeldetag: **27.02.2007**

(43) Offenlegungstag: **23.10.2008**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **B01J 23/755** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**B01J 37/04** (2006.01)

**H01M 8/02** (2006.01)

(71) Anmelder:

**MTU CFC Solutions GmbH, 85521 Ottobrunn, DE;  
Süd-Chemie AG, 80333 München, DE**

(74) Vertreter:

**Abitz & Partner, 81677 München**

(72) Erfinder:

**Speyer, Thomas, 83727 Schliersee, DE; Gabriel,  
Wolfgang, 83024 Rosenheim, DE; Wanninger,  
Klaus, Dr., 83059 Kolbermoor, DE; Würtenberger,  
Uwe, 81549 München, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu  
ziehende Druckschriften:

**DE 43 10 971 A1**

**DE 41 42 897 A1**

**DE 30 14 843 A1**

**DE 27 19 932 A1**

**DE 699 21 347 T2**

**DE 600 23 847 T2**

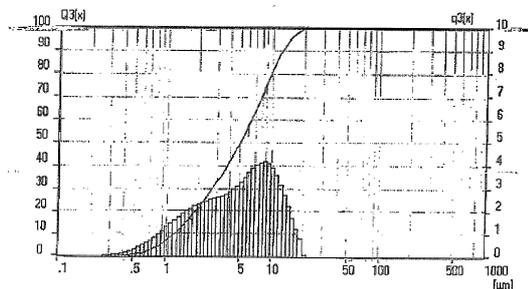
**WO 04/0 11 138 A1**

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Reformierungskatalysator für Schmelzcarbonatbrennstoffzellen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung und ein Katalysatormaterial, die sich zum Einsatz in einer Brennstoffzelle als Reformierungskatalysator eignen und weniger anfällig für eine Katalysatorvergiftung durch Alkalimetalle sind. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Katalysatorsuspension zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung und des Katalysatormaterials sowie ein Verfahren zur Herstellung der Katalysatorsuspension und der Katalysatorzusammensetzung. Ferner ist die Erfindung auf die Verwendung der Katalysatorzusammensetzung oder des Katalysatormaterials in einer Brennstoffzelle gerichtet.



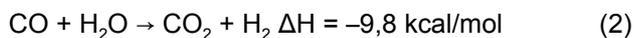
**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Katalysatorzusammensetzung und ein Katalysatormaterial, die sich zum Einsatz in einer Brennstoffzelle als Reformierungskatalysator eignen und weniger anfällig für eine Katalysatorvergiftung durch Alkalimetalle sind. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Katalysatorsuspension zur Herstellung der Katalysatorzusammensetzung und des Katalysatormaterials sowie ein Verfahren zur Herstellung der Katalysatorsuspension und der Katalysatorzusammensetzung.

Stand der Technik:

**[0002]** In Schmelzcarbonatbrennstoffzellen („Molten Carbonate Fuel Cells MCFC“) wird über elektrochemische Reaktionen zwischen Kathode und Anode und einer dazwischen liegenden Elektrolytmatrix Strom erzeugt. Die Elektrolytmatrix ist gewöhnlich ein geschmolzenes Eutektikum aus  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  und  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Das Eutektikum schmilzt oberhalb von  $490^\circ\text{C}$ .

**[0003]** Die elektrochemischen Reaktionen sind stark exotherm. Ein Problem ist somit die Wärmeabfuhr in der Brennstoffzelle. Da in der Brennstoffzelle eine hohe Temperatur für den Betrieb notwendig ist, kann eine Dampfreformierungsreaktion direkt in der Zelle durchgeführt werden. Beispielhaft sei eine Dampfreformierungsreaktion von Methan genannt:



**[0004]** Die erste Reaktion ist stark endotherm und kann die freiwerdende Wärme aus der elektrochemischen Reaktion direkt verbrauchen. Diese Reaktion ist eine katalytische Reaktion, die einen Reformierungskatalysator (z. B. einen Ni-Katalysator) benötigt, wobei es möglich ist, Erdgas (gegebenenfalls auch Methan, Petroleumgas, Naphtha, Schweröl oder Rohöl) als Ausgangsstoff für den Betrieb der Brennstoffzelle zu nutzen. Die Grundinformationen über die Methandampfreformierung sind in zahlreichen Literaturstellen enthalten (siehe z. B. „Catalytic Steam Reforming“ in „Catalysis“ Science and Technology, Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, 1985 oder „Catalysis“ Vol. 3, Specialist Periodical Reports, London 1980, The Chemical Society). Kommerzielle Nickelkatalysatoren für die Methandampfreformierung sind beispielsweise in Catalysis Science and Technology, J.R. Andersen and M. Boudart, Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin 1984 beschrieben.

**[0005]** Gewöhnlich wird heute ein Teil der Reformierung in einem Prereformer durchgeführt. Dies ist vorteilhaft, da am Eintritt in die Zelle schon Wasserstoff zur Verfügung stehen sollte. Ein weiterer Teil der Reformierung soll aber in der Zelle stattfinden. Dabei ist

es vorteilhaft, wenn die endotherme Reformierung möglichst in direkter Nachbarschaft zur elektrochemischen Reaktion stattfindet, zum einen wegen des begünstigten Wärmeaustausches, zum anderen wegen der Verschiebung des chemischen Gleichgewichts. Die Dampfreformierung ist eine Gleichgewichtsreaktion, d. h. je höher die Temperatur ist, desto mehr liegt das Gleichgewicht auf der Seite des Wasserstoffs. Das Gleichgewicht kann auch dadurch verschoben werden, dass der Wasserstoff ständig in der elektrochemischen Reaktion verbraucht wird. Nur dadurch sind annähernd vollständige Methanumsätze realisierbar. Eine direkte Kopplung der elektrochemischen Reaktion mit der Reformierung in der Anodenhalbzelle ist somit vorteilhaft.

**[0006]** Ein solches System einer Anodenhalbzelle mit Katalysator ist in der US 2002/0197518 A1 beschrieben, wobei ein hochaktiver Dampfreformierungskatalysator benötigt wird.

**[0007]** Ein Problem, das dabei auftritt, wird in der DE 10156033 beschrieben. Aus dem Elektrolyt  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$  wird im Gleichgewicht bei der hohen Betriebstemperatur KOH gebildet, welches durch die Gasphase diffundiert und den Katalysator vergiftet. Kalium ist ein starkes Gift für Nickel-Katalysatoren. Als Lösung des Problems schlägt die DE 10165033 den Einsatz eines Kalium-Adsorptionsmaterials auf einem Träger (z. B. Papier) zwischen Anode und Katalysator vor. Dabei kann es einerseits schnell zu einer Sättigung des Adsorptionsmaterials kommen, andererseits wird die Kaliummenge irreversibel dem Elektrolyt entzogen und es erfolgt eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung KOH-Neubildung. Darüber hinaus kann eine effektive K-Adsorption nur bei sehr feinporiger Schicht gewährleistet werden, die einen hohen Druckverlust beziehungsweise einen geringen Gasaustausch zwischen der Schicht mit Katalysator und der porösen Stromkollektorschicht aufweist.

**[0008]** Die US 2001/026881 A1 beschreibt eine Ni-Membran zur Abtrennung von KOH, um die Katalysatorvergiftung zu verhindern. Das Diffusionsproblem wie in der DE 10165033 beschrieben tritt jedoch hier ebenfalls auf.

**[0009]** Weiterhin werden im gegenwärtigen Stand der Technik Ni-Katalysatoren in Form von Pellets und Extrudaten auf der Anodenseite eingesetzt. Die Beschickung von großen Zellenflächen mit Katalysator, so dass eine freie Strömung und ein niedriger Druckverlust gewährleistet bleiben, ist jedoch schwierig und aufwendig. In der WO 02/052665 A1 und der DE 10165033 A1 wird deshalb eine Beschichtung des Katalysators auf einer Nickelfläche oder auf den porösen Stromkollektoren beschrieben. Dabei ergibt sich jedoch oftmals ein Problem mit der Haftung des Katalysators auf der Oberfläche. Ablösende Kataly-

satorpartikel könnten dabei Kanäle verstopfen und das System schädigen.

**[0010]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein System bereitzustellen, das die Katalysatorvergiftung durch KOH wirksam verhindert und die oben genannten Probleme nicht aufweist. Vorteilhaft wäre auch ein Katalysator, der eine größere Stabilität gegen Kalium und eine gute Haftung auf Oberflächen aufweist.

**[0011]** Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Katalysatorzusammensetzung für die Methandampfreformierung, die einen Ni-Katalysator und ein Bindemittel umfasst, und dadurch gekennzeichnet ist, dass der Katalysator ein Porenvolumen von mindestens 200 mm<sup>3</sup>/g besitzt.

**[0012]** Die erfindungsgemäße Katalysatorzusammensetzung mit hohem Porenvolumen weist überraschenderweise eine geringere Empfindlichkeit gegenüber einer Vergiftung mit KOH als Katalysatoren aus dem Stand der Technik mit niedrigerem Porenvolumen auf.

**[0013]** Nach einer bevorzugten Ausführungsform liegt das Porenvolumen bei 300 mm<sup>3</sup>/g bis 1500 mm<sup>3</sup>/g, insbesondere zwischen 400 und 1000 mm<sup>3</sup>/g. Besonders bevorzugt liegt das Porenvolumen zwischen 700 und 800 mm<sup>3</sup>/g. Das Porenvolumen wird nach der Quecksilber-Intrusionsmethode in Anlehnung an die DIN 66133 bestimmt, wie nachstehend ausführlich beschrieben. Insbesondere handelt es sich bei dem Porenvolumen um das spezifische Gesamtporenvolumen (bezogen auf Poren mit Radien von 3,7–7500 nm). Der Porenradius kann unter Anwendung der Washburn-Gleichung bestimmt werden, wie in der DIN 66133 angegeben.

**[0014]** Der Katalysator für die Katalysatorzusammensetzung enthält vorzugsweise Nickel, Silicium und Aluminium. Weitere Angaben zu den Katalysatoren und Bindemitteln, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind im Rahmen der Diskussion des Herstellungsverfahrens angegeben.

**[0015]** Weiterhin ist bevorzugt, wenn der Katalysator Partikel mit einer Partikelgröße mit einem d<sub>50</sub>-Wert von 2 bis 10 µm umfasst, insbesondere mit einem d<sub>50</sub> < 5 µm. Besonders bevorzugt weist die Partikelgröße einen d<sub>50</sub>-Wert = 3 µm auf. Die Partikelgröße sollte 20 µm nicht übersteigen. Der d<sub>50</sub>-Wert bedeutet, dass 50% der Partikel diesen Wert (Partikeldurchmesser) besitzen. Die Partikelgrößenbestimmung erfolgt durch Laserstreuungsmessungen, wie nachstehend beschrieben.

**[0016]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorsuspension für die Methandampfreformierung, wobei das Verfah-

ren folgende Schritte umfasst:

- Herstellen einer Suspension aus einem Ni-Katalysatorpulver und einem Dispersionsmittel,
- Zugabe eines Bindemittels zu der Suspension;

und dadurch gekennzeichnet ist, dass zu der Suspension ein Ausbrennstoff gegeben wird.

**[0017]** Überraschenderweise wurde gefunden, dass eine nach diesem Verfahren hergestellte Katalysatorzusammensetzung, die durch ein höheres Porenvolumen gekennzeichnet ist als Katalysatoren nach dem Stand der Technik, eine geringere Empfindlichkeit gegen die Vergiftung mit KOH aufweist. Durch Zugabe eines Bindemittels, bevorzugt eines Sols, zur Verbesserung der Haftung im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Poren des Katalysators blockiert werden. Dieser negative Effekt kann jedoch durch die Zugabe eines Ausbrennstoffes korrigiert werden. Dadurch verfügen die Katalysatoren, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden, über eine sehr gute Haftung und geringe Empfindlichkeit gegen die Vergiftung mit KOH.

**[0018]** Als Katalysator können handelsübliche Katalysatoren verwendet werden. Es eignen sich besonders hochaktive Ni-Katalysatoren, insbesondere gefällte Katalysatoren. Der Katalysator kann mit Mg dotiert sein, um eine größere Stabilität gegen Russbildung zu erreichen. Dies ist beispielsweise bei der Reformierung von höheren Kohlenwasserstoffen vorteilhaft. Diese höheren Kohlenwasserstoffe werden im Gesamtsystem der Brennstoffzelle in einem Prereformer umgesetzt. Für die interne Reformierung kommen daher auch Mg-freie gefällte Ni-Katalysatoren zum Einsatz.

**[0019]** Bevorzugt ist der verwendete Katalysator ein Hydrierkatalysator, besonders bevorzugt ist der Katalysator ein Ni-Hydrierkatalysator. Ein Beispiel für einen handelsüblichen Hydrierkatalysator ist der Katalysator C-46-8<sup>®</sup> der Firma Süd-Chemie AG (BET-Oberfläche = 170–200 m<sup>2</sup>/g, Ni: 42,7 Gew.-%, Al 14,1 Gew.-%, Si 1–10 Gew.-%). Als Beispiel für einen sog. Prereformerkatalysator, der in Wasserstoffanlagen zur vorzeitigen Reaktion höherer Kohlenwasserstoffe verwendet wird, kann der Katalysator C11-PR<sup>®</sup> der Firma Süd-Chemie AG beispielhaft genannt werden.

**[0020]** Der Katalysator, der üblicherweise in Form eines Pulvers eingesetzt wird, wird auf eine einheitliche Partikelgröße gemahlen, wobei diese im Allgemeinen einen d<sub>50</sub>-Wert von 2–10 µm, bevorzugt einen d<sub>50</sub>-Wert von etwa 5 µm besitzt. Bevorzugt ist weiterhin, dass die Partikelgröße des Katalysators 20 µm nicht übersteigt.

**[0021]** Das Mahlen des Katalysators kann in jeder

bekannten Mühle, beispielsweise einer Schlagmühle erfolgen und das Abtrennen der Partikel mit der gewünschten Partikelgröße kann durch einen Zyklon erfolgen. Auch andere Methoden zum Abtrennen der entsprechend großen Katalysatorpartikel sind denkbar, beispielsweise Zentrifugieren oder Sedimentieren.

**[0022]** Aus dem gemahlene Katalysator und einem Dispersionsmittel wird eine Suspension hergestellt. Bevorzugt handelt es sich bei dem Dispersionsmittel um Wasser. Des Weiteren können als Dispersionsmittel beispielsweise Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, mehrwertige Alkohole wie Glykol, Polyalkohole, Polyetherglykole oder Aceton eingesetzt werden. Mischungen der vorstehend genannten Dispersionsmittel können ebenfalls eingesetzt werden. Diesen können gegebenenfalls aus dem Stand der Technik bekannte Dispersionshilfs- und Zusatzstoffe sowie Dispergiermittel zugesetzt werden.

**[0023]** Die erhaltene Suspension wird anschließend nass vermahlen, bevorzugt bis zu einer Partikelgröße von  $d_{50} < 5 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bis zu einer Partikelgröße von  $d_{50} = 3 \mu\text{m}$ . Das Nassvermahlen kann in einer Perlenmühle, beispielsweise in einer Perlenmühle mit Zirkonoxidperlen, erfolgen. Dabei soll die Suspension auf einem  $\text{pH} < 7$ , bevorzugt einem  $\text{pH}$  von 5–7 und besonders bevorzugt einem  $\text{pH}$  von 6–6,5 gehalten werden, unter Verwendung von Essigsäure.

**[0024]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird ein Bindemittel zu der Suspension zugegeben. Dadurch wird eine Verbesserung der Haftung der Katalysatorbeschichtung, die als Suspension, insbesondere als wässrige Suspension (Washcoat), aufgebracht wird, erzielt. Die Zugabe des Bindemittels kann vor oder nach dem Nassvermahlen erfolgen. Das Bindemittel ist bevorzugt ein Sol, besonders bevorzugt ist es ein Sol aus Nanopartikeln von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (beispielsweise Disperal<sup>®</sup> von Sasol),  $\text{ZrO}_2$  (beispielsweise Zr-Acetat von Mel-Chemicals, NYACOL<sup>®</sup>-Produkte). Weiterhin bevorzugt sind Ceroxid-Sole (z. B. von NYACOL), Siliziumdioxid-Sole (z. B. Köstrosol<sup>®</sup>) und Titandioxid-Sole (z. B. von Sachleben-Chemie). Am Bevorzugtesten wird ein Zirkonsole verwendet. Unter Solen werden homogene klare Lösungen, die Nanopartikel im Größenbereich von etwa 2–50 nm enthalten, verstanden. Bei den kommerziell erhältlichen Solen handelt es sich üblicherweise um acetatstabilisierte Sole oder nitratstabilisierte Sole (Salpetersäure).

**[0025]** Erfindungsgemäß wird zu dieser Suspension ein Ausbrennstoff gegeben. Die Zugabe des Ausbrennstoffs kann vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe des Bindemittels erfolgen. Bei dem Ausbrennstoff handelt es sich um organisches brennba-

res Material. Zu den bevorzugten Materialien zählen Kohlenwasserstoffverbindungen, insbesondere sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffverbindungen, die in fein gemahlener Form vorliegen. Dazu zählen beispielsweise fein gemahlene Cellulose, Paraformaldehyd, Polyoxymethylen resp. endgruppenfunktionalisierte Derivate davon, Polyethylen, usw. Besonders bevorzugt wird Cellulose eingesetzt. Erwünscht ist, dass der Ausbrennstoff unter Luft bis  $350^\circ\text{C}$  vollständig und rückstandsfrei ausbrennt. Die Verstopfung der Poreneingänge des porösen Katalysatormaterials durch Nanopartikel des Bindemittels kann durch die Zugabe des Ausbrennstoffs behoben werden.

**[0026]** Der Ausbrennstoff kann in einer Menge im Bereich von 1–30 Gew.-%, bevorzugt 5–15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Suspension, zu der Suspension gegeben.

**[0027]** Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren erhält man somit eine erfindungsgemäße Katalysatorsuspension zur Methandampfreformierung, die ein Bindemittel umfasst und dadurch gekennzeichnet ist, dass die Suspension zusätzlich einen Ausbrennstoff enthält. Die Katalysatorsuspension enthält den Ausbrennstoff bevorzugt in einer Menge im Bereich von 1–30 Gew.-%, bevorzugt 5–15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht der Suspension. Der in der Katalysatorsuspension enthaltene Ausbrennstoff ist vorzugsweise ein organisches Material, bevorzugt Cellulose. Das Bindemittel ist ein Sol, bevorzugt ein Sol aus Nanopartikeln von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder  $\text{ZrO}_2$ .

**[0028]** Die so erhaltene Katalysatorsuspension kann zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung mit hohem Katalysatorporenvolumen verwendet werden, wie sie vorstehend beschrieben worden ist.

**[0029]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung, wobei das Verfahren das Erhitzen der oben dargestellten Katalysatorsuspension zum Ausbrennen des Ausbrennstoffs umfasst. Das Erhitzen umfasst sowohl Trocknen als auch Calzinieren. Das Calzinieren erfolgt gewöhnlich bei  $250\text{--}450^\circ\text{C}$ , bevorzugt bei  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .

**[0030]** Für die Herstellung der Katalysatorzusammensetzung wird die Katalysatorsuspension vor dem Ausbrennen auf einen Träger beschichtet. Der Träger kann eine Metalloberfläche aufweisen. Bevorzugt wird die Katalysatorsuspension aber wie in der WO 02/052665 A1 beschrieben auf einen Träger, der ein poröses Material wie z. B. einen porösen Schaum ist, aufgebracht. Besonders bevorzugt ist der poröse Schaum ein Metallschaum und am meisten bevorzugt ein Ni-Schaum. Nach der Beschichtung des Trä-

gers wird die Suspension getrocknet und/oder gegebenenfalls calciniert.

**[0031]** Die Durchführung einer Calciniierung ist nicht zwingend erforderlich, da bei den hohen Betriebstemperaturen in der Brennstoffzelle die Ausbrennstoffe ohnehin ausbrennen. Dies entspricht einer in situ Calciniierung.

**[0032]** Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Katalysatormaterial, das eine auf einen Träger beschichtete Katalysatorzusammensetzung, wie vorstehend beschrieben, umfasst.

**[0033]** Die Katalysatormaterial oder die Katalysatorzusammensetzung eignet sich besonders zur Verwendung als Katalysator und insbesondere zur Verwendung als Reformierungskatalysator in einer Brennstoffzelle.

**[0034]** Teil der Erfindung ist ferner eine Brennstoffzelle, die die erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien oder Katalysatorzusammensetzungen enthält.

**[0035]** Wie bereits vorstehend angegeben weisen die erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzungen mit hohem Porenvolumen eine geringere Empfindlichkeit gegen die Vergiftung mit KOH auf als aus dem Stand der Technik bekannte Katalysatoren.

**[0036]** Im Folgenden wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher erläutert. In den Beispielen wird auch auf die beigefügten Figuren Bezug genommen. Dabei zeigt

**[0037]** [Fig. 1](#) die Partikelgrößenverteilung eines Hydrierkatalysators nach Trockenmahlung,

**[0038]** [Fig. 2](#) die Partikelgrößenverteilung eines Hydrierkatalysators nach zweimaliger Trockenmahlung,

**[0039]** [Fig. 3](#) die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen eines Katalysators, erhalten aus einer Katalysatorsuspension ohne zusätzlichen Ausbrennstoff (Bsp. 1),

**[0040]** [Fig. 4](#) die Aktivität und Deaktivierung von Katalysatoren, erhalten aus einer Katalysatorsuspension mit resp. ohne zusätzlichen Ausbrennstoff, und

**[0041]** [Fig. 5](#) die Porengrößenverteilung und das Porenvolumen eines Katalysators einer erfindungsgemäßen Katalysatorzusammensetzung (Bsp. 2).

Allgemeine Arbeitstechniken und Analytik:

**[0042]** Soweit nicht anders angegeben, wurden Standardmethoden der Chemie und der chemischen Verfahrenstechnik verwendet.

**[0043]** Die Bestimmung des Porenvolumens erfolgte in Anlehnung an die DIN 66133. Insbesondere wurde eine Quecksilberporosimetrie mit einem Quecksilberporosimeter vom Typ Carlo Erba Porosimeter 4000 vorgenommen. Der Kapillarradius betrug 1,5 mm und das Quecksilbervolumen 15 ml. Der Druckbereich betrug 1–2000 bar.

**[0044]** Die Bestimmung der Partikelgröße und der Partikelgrößenverteilung des Katalysators erfolgte durch Laserstreuung mit einem FRITSCH PARTICLE SIZER ANALYSETTE 22 mit einem Messbereich von 0,1–501 µm. Die Auswertung erfolgte nach der Fraunhofer-Methode. Die Probenkammer mit Wasser, welches herumgepumpt wird, wird mit 50 Umdrehungen/min. gerührt und mit 100 Umdrehungen/min. durch die Küvette gepumpt. Zusätzlich wird Ultraschall verwendet, um die Dispersion zu erhalten.

**[0045]** Die Bestimmung der BET-Oberfläche wurde nach der DIN 66131 vorgenommen. Die Auswertung erfolgt nach der Mehrpunktmethode mit 5 Messpunkten. Die Trocknung unmittelbar vor der Messung erfolgte bei 150°C. Es wurde der Druckbereich  $p/p_0 = 0,05–0,27$  gemessen.

#### Herstellung eines Katalysatorpulvers

**[0046]** Ein handelsüblicher Ni-Hydrierkatalysator C-46-8<sup>®</sup> der Firma Süd-Chemie AG (BET-Oberfläche = 170–200 m<sup>2</sup>/g; Ni = 42,7 Gew.-%; Al = 14,1 Gew.-%; Si = 1–10 Gew.-%) wurde in einer Schlagmühle (Typ CUM 100 von Netch mit Turbinenrotor und 200 µm Sieb) gemahlen. Die Partikelgrößenverteilungen nach einmaligen resp. zweimaligen Trockenvermahlen sind in den [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) dargestellt. Dieses C-46-8<sup>®</sup> Pulver diente als Ausgangsstoff für die weiteren Experimente.

#### Beispiel (Vergleichsbeispiel)

**[0047]** In ein Gemisch aus 27 kg Wasser und Essigsäure von pH 6 wurden langsam 18 kg des oben beschriebenen Katalysatorpulvers sukzessive eingerührt, dabei wurde laufend der pH-Wert überprüft und zwischen 6 und 6,4 gehalten.

**[0048]** Diese Suspension wurde in einer Perlenmühle gemahlen. Als Mühle wurde eine Dyno-Mill der Firma WA-Bachofen mit 250 ml Mahlraumvolumen verwendet. Es wurden 200 ml Y-stabilisierte Zirkonoxidkugeln der Firma Joti mit 1–1,2 mm Durchmesser verwendet. In 600 g dieser Suspension wurden 59,55 g Isopropanol und 7,95 g Agitan290<sup>®</sup> (Entschäumer) und 209,55 g Zirkonsol (Mel-Chemicals 20% Zr) als Bindemittel eingerührt.

**[0049]** Diese Suspension wurde auf eine Ni-Schaumplatte von 3 mm Dicke beschichtet und die Beschichtung getrocknet, so dass 25 mg/cm<sup>2</sup> Be-

schichtung auf dem Schaum waren.

**[0050]** Die Reformieraktivität und die Deaktivierung durch Kaliumhydroxiddampf der beschichteten Ni-Schaumplatte wurden nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren getestet.

**[0051]** Drei der beschichteten porösen Ni-Platten wurden mit einem dünnen Ni-Blech dazwischen gestapelt und in einer speziellen Probenhalterung in einen Reaktor, der drei Heizzonen aufwies, eingebaut. Die Probe wurde zwischen der 2. und 3. Heizzone eingebaut. Über eine Stange war an dem oberen Flansch des Reaktors ein Korb angebracht, der im geschlossenen Reaktor im Zentrum der 1. Heizzone hing. Dieser Korb wurde mit 3 mm Kugeln aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , welche mit 6,3%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  imprägniert und getrocknet wurden, befüllt. Zu Beginn des Versuchs wurde 2 Tage lang ohne diese Kugeln getestet. Anschließend wurde der Reaktor abgekühlt, unter Stickstoffstrom geöffnet und nach Einführung der  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -imprägnierten Aluminiumoxidkugeln wird der Test fortgesetzt.

**[0052]** Der genaue Testablauf ist im Folgenden beschrieben:

Zu Beginn des Tests wurden die vorstehend beschriebenen beschichteten porösen Ni-Platten im Reaktor für 3 h unter Luft bei 400°C erhitzt. Dabei kam es zum Ausbrennen der Ausbrennstoffe aus dem Katalysator. Anschließend wurde ca. 15 h (über Nacht) bei 650°C mit Wasserstoff reduziert. Danach wurde 3 h bei 650°C reformiert, mit folgender Gas Mischung (Vol-%): 31%  $\text{CO}$ , 30%  $\text{CH}_4$ , 33%  $\text{CO}_2$ , 6%  $\text{H}_2$ . Die Raumgeschwindigkeit betrug 50.000 /h; sie wurde so gewählt, dass man schon am Anfang unter dem thermodynamischen Umsatz blieb. Nach 3 h wurde gemessen und über Nacht zur schnelleren Deaktivierung auf 750°C aufgeheizt. Am nächsten Tag wurde die Temperatur erneut heruntergestellt, 3 h gewartet und gemessen. Anschließend wurde wie vorstehend beschrieben abgekühlt, die Kalium-Quelle eingebaut und erneut getestet und die Prozedur 3 h bei 650°C und 21 h bei 750°C im Wechsel wiederholt. An Wochenenden (lange Perioden zwischen den Messpunkten) blieb die Temperatur zwei Tage auf 750°C.

**[0053]** Die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen sind in [Fig. 4](#) dargestellt. Dabei steht TOS (Time on Stream) für die gesamte Betriebszeit, wobei die ersten zwei Messpunkte ohne Kalium-Quelle gemessen wurden. Aus der [Fig. 4](#) geht hervor, dass der Methanumsatz, d. h. die Aktivität des Katalysators, bei Anwesenheit einer Kaliumquelle durch Vergiftung des Katalysators, der keinen Cellulose-Ausbrennstoff enthielt, rapide absinkt.

**[0054]** Ein Teil der Katalysatorsuspension wurde in eine Schale gegossen, getrocknet und bei 440°C cal-

ziniert (Ausbrand der Organika). Anschließend wurde das Produkt auf 2–3 mm granuliert und das Porenvolumen mittels Quecksilber- porosimetrie wie vorstehend beschrieben bestimmt. Das Porenvolumen dieses Katalysators betrug 169  $\text{mm}^3/\text{g}$ . Die Porenverteilung ist in [Fig. 3](#) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass 96% der Poren kleiner als 7 nm sind.

Beispiel 2:

**[0055]** In ein Gemisch aus 1420 g Wasser, 58 g Essigsäure, 196 g Isopropanol und 48 g Agitan290® (Entschäumer) und 3498 g Zirkonsol (22% von Mel-Chemicals) wurden 940 g des oben beschriebenen Katalysatorpulvers eingerührt. Die Suspension wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Zu 1300 g dieser Suspension wurden 130 g Cellulose (Typ 402 KS® der Firma Mikro-Technik GmbH) eingerührt.

**[0056]** Diese Katalysatorsuspension wurde wie unter Beispiel 1 beschrieben auf Ni-Schäume beschichtet und ein Teil der Katalysatorsuspension wurde wie im Beispiel 1 beschrieben getrocknet und calziniert.

**[0057]** Analog zum Beispiel 1 erfolgte für den erfindungsgemäßen Katalysator eine Messung des Porenvolumens. Dieses lag bei 762  $\text{mm}^3/\text{g}$  und war somit deutlich größer als jenes des Katalysators aus Beispiel 1. Die Porengrößenverteilung des erfindungsgemäßen Katalysators nach Beispiel 2 ist in [Fig. 5](#) abgebildet.

**[0058]** Die Messung der Aktivität und Kaliumdeaktivierung des erfindungsgemäßen Katalysators wurde analog zum Beispiel 1 durchgeführt. Die Messung der Aktivität und Deaktivierung unter KOH-Dampf ist in [Fig. 4](#) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass nach dem zweiten Messpunkt, also nach der Kaliumzugabe, auch für den erfindungsgemäßen Katalysator ein Aktivitätsverlust zu beobachten ist. Jedoch ist der anschließende Aktivitätsverlust über die weitere Zeit deutlich geringer als bei dem Katalysator nach Beispiel 1 mit dem geringen Porenvolumen.

**ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**Zitierte Patentliteratur**

- US 2002/0197518 A1 [\[0006\]](#)
- DE 10156033 [\[0007\]](#)
- DE 10165033 [\[0007, 0008\]](#)
- US 2001/026881 A1 [\[0008\]](#)
- WO 02/052665 A1 [\[0009, 0030\]](#)
- DE 10165033 A1 [\[0009\]](#)

**Zitierte Nicht-Patentliteratur**

- „Catalytic Steam Reforming“ in „Catalysis“ Science and Technology, Vol. 5, Springer Verlag, Berlin, 1985 [\[0004\]](#)
- „Catalysis“ Vol. 3, Specialist Periodical Reports, London 1980, The Chemical Society [\[0004\]](#)
- Catalysis Science and Technology, J.R. Andersen and M. Boudart, Vol. 5, Springer-Verlag, Berlin 1984 [\[0004\]](#)
- DIN 66133 [\[0013\]](#)
- DIN 66133 [\[0013\]](#)
- DIN 66133 [\[0043\]](#)
- DIN 66131 [\[0045\]](#)

### Patentansprüche

1. Katalysatorzusammensetzung für die Methandampfreformierung, umfassend einen Ni-Katalysator und ein Bindemittel, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Katalysator ein Porenvolumen von mindestens 200 mm<sup>3</sup>/g besitzt.

2. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Porenvolumen zwischen 700 und 800 mm<sup>3</sup>/g liegt.

3. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Katalysator Partikel mit einer Partikelgröße mit einem d<sub>50</sub>-Wert von 2 bis 10 µm umfasst.

4. Katalysatorzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei der d<sub>50</sub>-Wert zwischen 2 und 5 µm liegt.

5. Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der Katalysator Nickel, Silicium und Aluminium enthält.

6. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorsuspension für die Methandampfreformierung, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

- Herstellen einer Suspension aus einem Ni-Katalysatorpulver und einem Dispersionsmittel,
- Zugabe eines Bindemittels zu der Suspension, dadurch gekennzeichnet, dass zu der Suspension ein Ausbrennstoff gegeben wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Dispersionsmittel Wasser umfasst.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Suspension vor oder nach der Zugabe des Bindemittels nassvermahlen wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die Zugabe des Ausbrennstoffs vor, nach oder gleichzeitig mit der Zugabe des Bindemittels erfolgt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9, wobei der Ausbrennstoff ein organisches Material ist, bevorzugt Cellulose.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, wobei zu der Suspension 1–30 Gew.-%, bevorzugt 5–15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% Ausbrennstoff, bezogen auf das Trockengewicht der Suspension, gegeben wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 11, wobei der Katalysator Partikel mit einer Partikelgröße mit einem d<sub>50</sub>-Wert von 2 bis 10 µm umfasst.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension

auf einem pH < 7, bevorzugt einem pH von 5–7 und besonders bevorzugt einem pH von 6–6,5 gehalten wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 13, wobei das Bindemittel ein Sol ist, bevorzugt ein Sol aus Nanopartikeln von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZrO<sub>2</sub>.

15. Katalysatorsuspension, umfassend einen Katalysator zur Methandampfreformierung und ein Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension zusätzlich einen Ausbrennstoff enthält.

16. Katalysatorsuspension nach Anspruch 15, wobei die Suspension 1–30 Gew.-%, bevorzugt 5–15 Gew.-% und besonders bevorzugt 10 Gew.-% Ausbrennstoff, bezogen auf das Trockengewicht der Suspension, enthält.

17. Katalysatorsuspension nach Anspruch 15 oder 16, wobei der Ausbrennstoff ein organisches Material ist, bevorzugt Cellulose.

18. Katalysatorsuspension nach einem der Ansprüche 15 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Bindemittel ein Sol ist, bevorzugt ein Sol aus Nanopartikeln von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder ZrO<sub>2</sub>.

19. Verwendung einer Katalysatorsuspension nach einem der Ansprüche 15 bis 18 zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung mit hohem Katalysatorporenvolumen.

20. Verfahren zur Herstellung einer Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Verfahren das Erhitzen einer Katalysatorsuspension nach einem der Ansprüche 15 bis 18 oder erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 14 zum Ausbrennen des Ausbrennstoffs umfasst.

21. Verfahren nach Anspruch 20, wobei das Erhitzen Trocknen und/oder Calzinieren umfasst.

22. Verfahren nach Anspruch 21, wobei das Calzinieren bei 250–450°C, bevorzugt bei 300–400°C, durchgeführt wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, wobei die Katalysatorsuspension vor dem Ausbrennen auf einen Träger beschichtet wird.

24. Verfahren nach Anspruch 23, wobei der Träger aus einem porösen Material besteht, bevorzugt einem Ni-Schaum.

25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, wobei der Träger eine Metalloberfläche aufweist.

26. Katalysatormaterial, umfassend eine auf ei-

nen Träger beschichtete Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

27. Katalysatormaterial nach Anspruch 26, wobei der Träger aus einem porösen Material besteht, bevorzugt einem Ni-Schaum.

28. Verwendung einer Katalysatorzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 oder eines Katalysatormaterials nach einem der Ansprüche 26 bis 27 als Reformierungskatalysator in einer Brennstoffzelle.

29. Brennstoffzelle, umfassend ein Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 26 bis 28.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

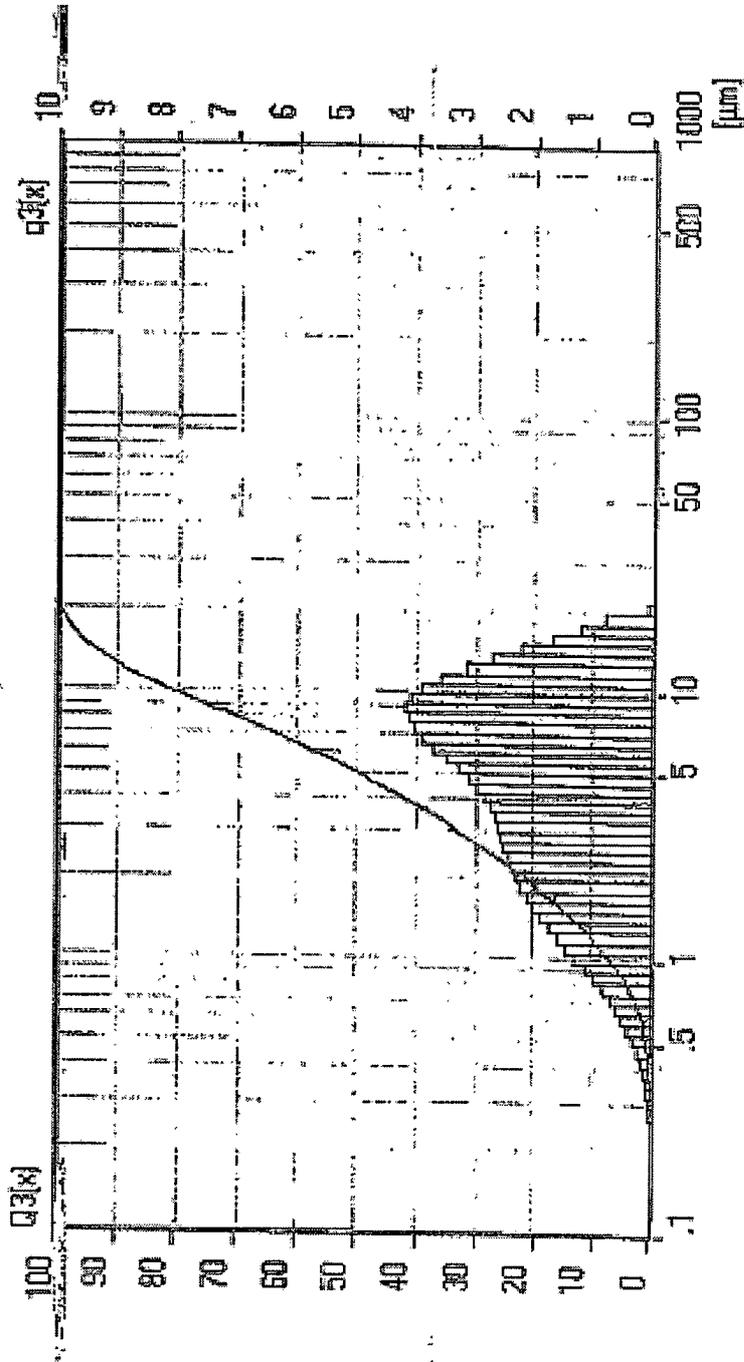


Fig. 1

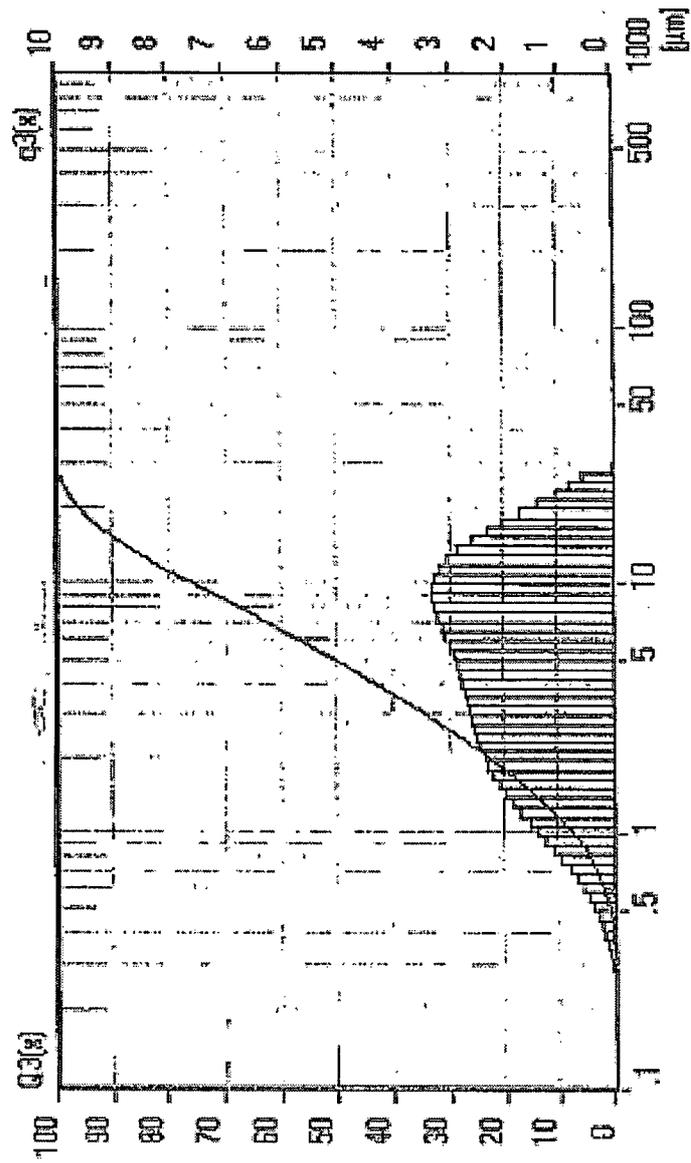


Fig. 2

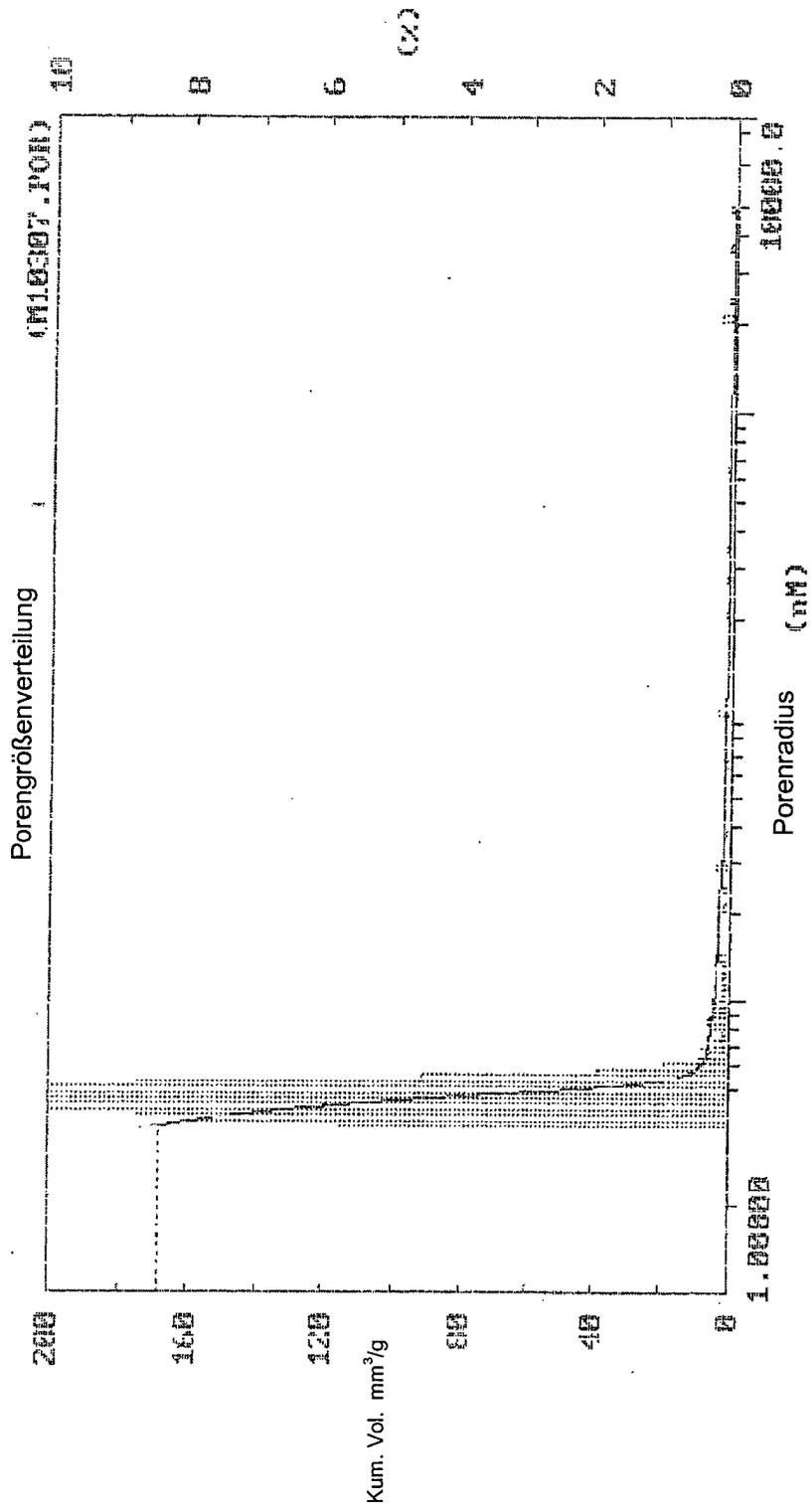


Fig. 3

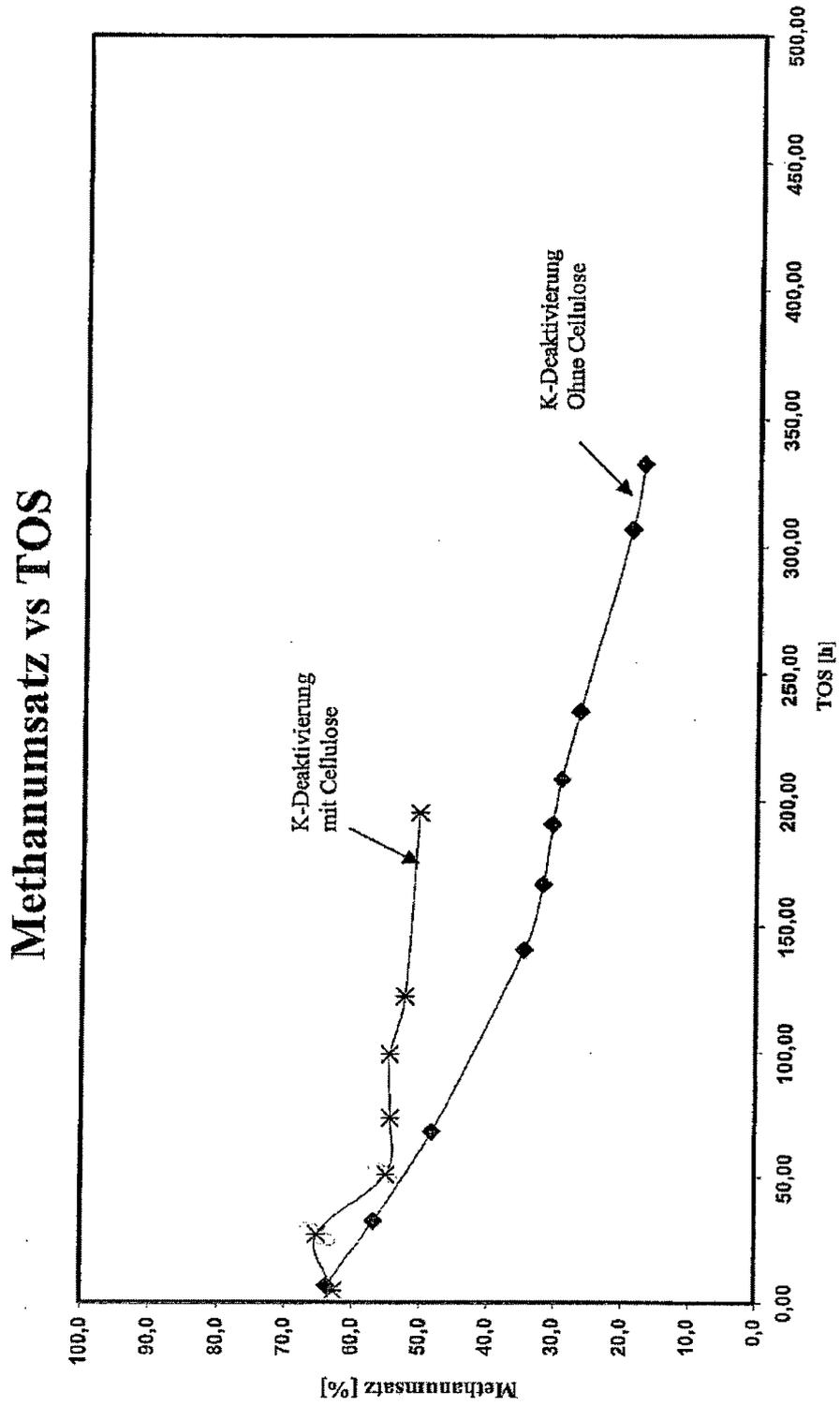


Fig. 4

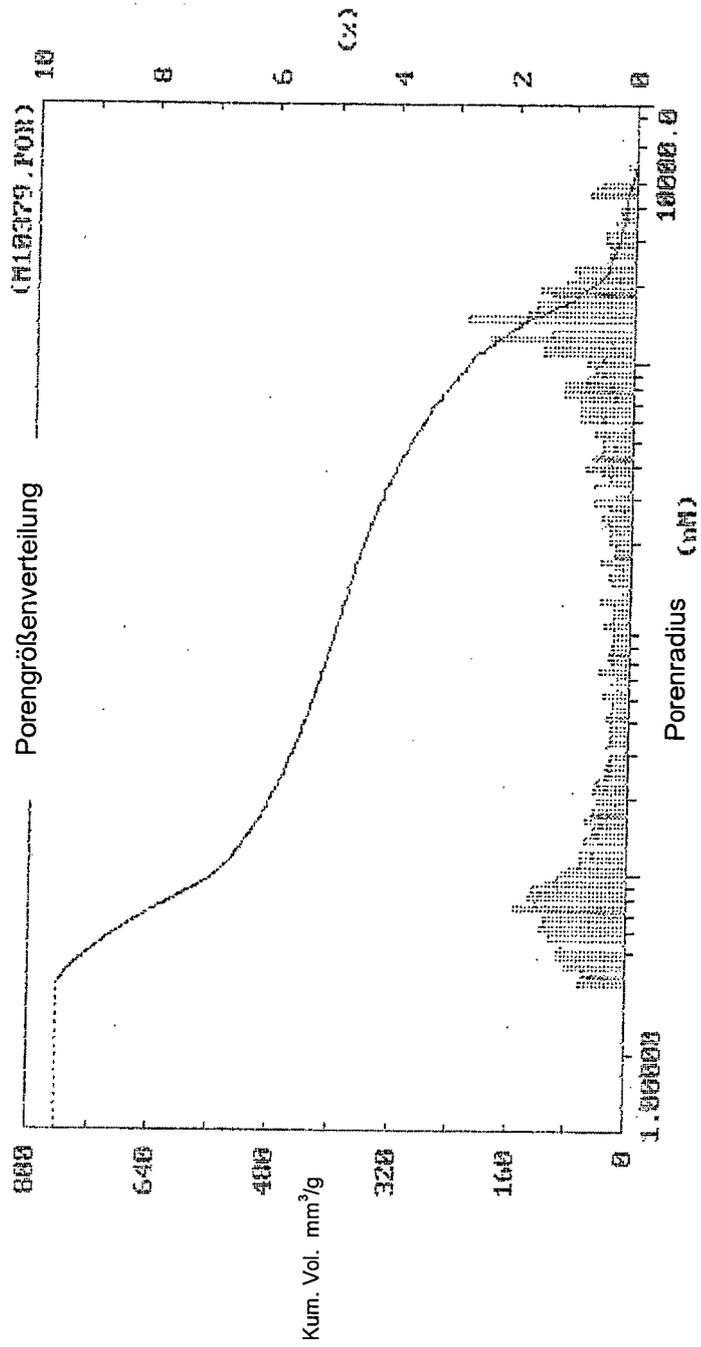


Fig. 5