



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 24 462 T2 2006.08.17

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 206 508 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 24 462.8

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/22422

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 954 094.9

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2001/012323

(86) PCT-Anmeldetag: 15.08.2000

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 22.02.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 22.05.2002

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 30.11.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 17.08.2006

(51) Int Cl.⁸: C10G 2/00 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 35/00 (2006.01)

B01J 35/10 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

375610 17.08.1999 US
492254 27.01.2000 US

(73) Patentinhaber:

Battelle Memorial Institute, Richland, Wash., US

(74) Vertreter:

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

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(72) Erfinder:

WANG, Yong, Richland, US; VANDERWIEL, P.,
David, Columbus, US; TONKOVICH, Lee, Anna,
Marysville, US; GAO, Yufei, Bluebell PA 19422,
US; BAKER, G., Eddie, Pasco, US

(54) Bezeichnung: Katalysatorstruktur und Verfahren zur Fischer-Tropsch-Synthese

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung ist eine Katalysatorstruktur und ein Herstellungsverfahren, sowie ein Verfahren zur Fischer-Tropsch-Synthese.

[0002] Die Fischer-Tropsch-Synthese ist eine Kohlenmonoxid-Hydrierung, die üblicherweise mit einem Produktstrom von einer anderen Reaktion durchgeführt wird, einschließlich unter anderem einer Dampf-Reformierung (Produktstrom $H_2/CO \sim 3$), einer partiellen Oxidation (Produktstrom $H_2/CO \sim 2$), einer autothermalen Reformierung (Produktstrom $H_2/CO \sim 2,5$), einer CO_2 -Reformierung (Produktstrom $H_2/CO \sim 1$), einer Kohlevergasung (Produktstrom $H_2/CO \sim 1$) und Kombinationen davon.

[0003] Grundsätzlich weist die Fischer-Tropsch-Synthese eine schnelle Oberflächenreaktionskinetik auf. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist jedoch durch die Wärme- und Masseübertragung mit herkömmlichen Katalysatoren oder Katalysatorstrukturen stark beschränkt. Die beschränkte Wärmeübertragung zusammen mit der schnellen Oberflächenreaktionskinetik kann in einem Katalysatorbett zu Heißstellen führen. Heißstellen begünstigen eine Methanisierung. In kommerziellen Verfahren werden Festbettreaktoren mit kleinen Innen-durchmessern oder des Aufschämmungstyps und Fließbettreaktoren mit kleinen Katalysatorteilchen ($> 50 \mu m$) verwendet, um die Wärme- und Masseübertragungsbeschränkungen zu vermindern. Darüber hinaus ist einer der wichtigen Gründe dafür, dass Fischer-Tropsch-Reaktoren mit geringeren Konversionen pro Durchlauf betrieben werden, eine kurzzeitige Übertemperatur in dem Katalysatorbett zu minimieren. Aufgrund der zur Vermeidung einer Methanisierung erforderlichen Betriebsparameter werden herkömmliche Reaktoren selbst mit aktiveren Fischer-Tropsch-Synthetekatalysatoren nicht verbessert. Der detaillierte Betrieb ist in der Tabelle 1 und in der [Fig. 1](#) zusammengefasst.

Tabelle 1 – Vergleich von Kontaktzeiteneffekten in Fischer-Tropsch-Experimenten

Lit. ^(A)	Katalysator	Bedingungen	Kontaktzeit	Konversion	CH ₄ -Selektivität
1	Co/ZSM-5	240°C/20 atm, $H_2/CO = 2$	3,6 s	60 %	21 %
2	Co/MnO	220°C/21 atm, $H_2/CO = 2$	0,72 s	13 %	15 %
3	Co-Ru/TiO ₂ Co/TiO ₂	200°C/20 atm, $H_2/CO = 2$ s.o.	3 s 8 s	61 % 49 %	5 % 7 %
4	Co/TiO ₂	200°C/20 atm, $H_2/CO = 2,1$ s.o.	2 s 12 s	9,5 % 72 %	~9 % ~6 %
5	Ru/Al ₂ O ₃	222°C/21 atm, $H_2/CO = 3$ s.o. s.o. s.o. s.o. s.o.	4,5 s 7,2 s 8,4 s 9,6 s 12 s 14 s	20 % 36 % 45 % 51 % 68 % 84 %	?
6	Ru/Al ₂ O ₃	250°C/22 atm, $H_2/CO = 2$	7,2 s	38 %	5 %
7	Ru/Al ₂ O ₃	225°C/21 atm, $H_2/CO = 2$ 222°C/21 atm, $H_2/CO = 3$	12 s 12 s	66 % 77 %	13 % 34 %

[0004] Bei Literaturstellen, die Ergebnisse für mehrere experimentelle Bedingungen enthielten, wurde der Durchlauf, der am Besten zu der vorliegenden Konversion, der vorliegenden Selektivität und/oder den vorliegenden Bedingungen passte, zum Vergleich der Kontaktzeit ausgewählt.

(A) Literatur

1. S. Bessell, Appl. Catal. A: Gen. 96, 253 (1993).
2. G. J. Hutchings, Topics Catal. 2, 163 (1995).
3. E. Iglesia, S. L. Soled und R. A. Fiato (Exxon Res. and Eng. Co.), US-Patent 4,738,948, 19. April 1988.
4. E. Iglesia, S. C. Reyes, R. J. Madon und S. L. Soled, Adv. Catal. 39, 221 (1993).
5. F. S. Kam, J. F. Shultz und R. B. Anderson, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 4(4), 265 (1965).
6. F. King, E. Shutt und A. I. Thomson, Platinum Metals Rev. 29(44), 146 (1985).
7. J. F. Shultz, F. S. Karn und R. B. Anderson, Rep. Invest. – U.S. Bur. Mines 6974, 20 (1967).

[0005] Die Literaturdaten (Tabelle 1 und [Fig. 1](#)) wurden bei einem niedrigeren H_2/CO -Verhältnis (2:1) und einer längeren Kontaktzeit (3s oder länger) in einem Reaktor des Festbetttyps erhalten. Ein niedriges H_2/CO -Verhältnis (insbesondere 2 bis 2,5), eine lange Kontaktzeit, eine niedrige Temperatur und ein höherer Druck be-

günstigen eine Fischer-Tropsch-Synthese. Die Selektivität bezüglich CH_4 wird durch Erhöhen des H_2/CO -Verhältnisses von 2 auf 3 signifikant erhöht. Das Erhöhen der Kontaktzeit hat auch einen dramatisch günstigen Effekt auf die Leistung des Katalysators. Obwohl die Literaturstelle 3 in der Tabelle 1 zufrieden stellende Ergebnisse zeigt, wurde das Experiment unter Bedingungen durchgeführt, bei denen die Fischer-Tropsch-Synthese begünstigt wird (mindestens 3 s Verweilzeit und $\text{H}_2/\text{CO} = 2$). Darüber hinaus wurde das Experiment der Literaturstelle 3 unter Verwendung eines pulverförmigen Katalysators in einem experimentellen Maßstab durchgeführt, der aufgrund des Druckabfallnachteils, der auf den pulverförmigen Katalysator zurückzuführen ist, kommerziell unpraktisch wäre. Der Betrieb bei einer höheren Temperatur wird die Konversion erhöhen, jedoch stark auf Kosten der Selektivität bezüglich CH_4 . Es sollte auch beachtet werden, dass die Kontaktzeit in kommerziellen Fischer-Tropsch-Einheiten mindestens 10 s beträgt.

[0006] Es besteht somit ein Bedarf für eine Katalysatorstruktur und ein Verfahren zur Fischer-Tropsch-Synthese, die bzw. das die gleiche oder eine höhere Konversion bei einer kürzeren Kontaktzeit und/oder einem höheren H_2/CO -Verhältnis erreichen kann.

[0007] Die vorliegende Erfindung umfasst ein Verfahren zur Fischer-Tropsch-Reaktion, umfassend die Schritte:

das Bereitstellen einer Katalysatorstruktur mit einer ersten porösen Struktur mit einer ersten Porenoberfläche und einer ersten Porengröße von mindestens 0,1 μm ,
 gegebenenfalls einer Pufferschicht, die auf der porösen Struktur angeordnet ist,
 einer porösen Grenzflächenschicht mit einer zweiten Porenoberfläche und einer zweiten Porengröße, welche kleiner als die erste Porengröße ist, wobei die poröse Grenzflächenschicht auf der Pufferschicht (falls diese vorliegt) oder auf der ersten Porenoberfläche angeordnet ist, und
 eines Fischer-Tropsch-Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt, Ruthenium, Eisen, Nickel, Rhenium, Osmium und Kombinationen davon, angeordnet auf der zweiten Porenoberfläche, und das Durchleiten eines Zufuhrstroms, welcher ein Gemisch von Wasserstoffgas mit Kohlenmonoxidgas aufweist, durch die Katalysatorstruktur und das Erwärmen der Katalysatorstruktur auf mindestens 200°C bei einem Betriebsdruck, wobei der Zufuhrstrom eine Verweilzeit innerhalb der Katalysatorstruktur von weniger als 5 Sekunden aufweist, wodurch ein Produktstrom von mindestens 25% Konversion des Kohlenmonoxids und höchstens 25% Selektivität bezüglich Methan erhalten wird.

[0008] Die katalytische Aktivität ist eine intrinsische Eigenschaft eines Katalysators. Diese Eigenschaft wird durch verschiedene Testbedingungen definiert. Beispielsweise weist ein bevorzugter Katalysator ein katalytisches Fischer-Tropsch-Metall auf, das auf einem porösen Träger geträgt ist, wobei der Katalysator eine katalytische Aktivität aufweist, die derart ist, dass dann, wenn der Katalysator in einem Rohr innerhalb eines isothermischen Ofens angeordnet ist und einem Zufuhrstrom, der aus Wasserstoffgas und Kohlenmonoxid in einem Verhältnis von 3 zu 1 besteht, bei 250°C und 8 atm bei einer Kontaktzeit von weniger als 5 s ausgesetzt wird und der Produktstrom gesammelt und auf Raumtemperatur abgekühlt wird, die Selektivität bezüglich Methan weniger als 25% und die Kohlenmonoxid-Konversion mehr als 25% beträgt. Die Prüfung, ob ein Katalysator eine beanspruchte Aktivitätseigenschaft erfüllt, erfordert nur einen Test bei den angegebenen Bedingungen.

[0009] Gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Fischer-Tropsch-Katalysator aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt, Ruthenium, Eisen, Rhenium, Osmium und Kombinationen davon, ausgewählt.

[0010] Vorteile, die durch die Erfindung bereitgestellt werden können, umfassen: (i) Bei Verweil/Kontaktzeiten, die kürzer sind als im Stand der Technik, werden höhere Konversionen ohne Zunahme der Methanselektivität erhalten, und (ii) mit zunehmenden Verweil/Kontaktzeiten nimmt die Konversion zu und die Methanselektivität ab. Überraschenderweise wurde gefunden, dass Kohlenmonoxid bei einer kurzen Kontaktzeit hydriert werden kann, so dass flüssige Brennstoffe bei einem guten Konversionsniveau, niedrigen Methanselektivitäten und guten Herstellungsgeschwindigkeiten erzeugt werden können.

[0011] Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung wird in dem abschließenden Abschnitt dieser Beschreibung besonders hervorgehoben und spezifisch beansprucht. Sowohl der Aufbau als auch die Arbeitsweise können zusammen mit weiteren Vorteilen und Aufgaben der vorliegenden Erfindung am Besten unter Bezugnahme auf die folgende Beschreibung in Verbindung mit den beigefügten Zeichnungen verstanden werden, wobei sich entsprechende Bezugszeichen auf entsprechende Elemente beziehen.

[0012] [Fig. 1](#) ist ein Graph der CO-Konversion gegen die Kontaktzeit für Fischer-Tropsch-Verfahren des Stan-

des der Technik.

[0013] [Fig. 2](#) ist ein Querschnitt einer Katalysatorstruktur.

[0014] [Fig. 3](#) veranschaulicht eine Reaktorgestaltung mit mehreren Reaktionskammern, die jeweils einen Katalysator enthalten, und mit mehreren Wärmetauschern.

[0015] Ein Katalysator ist in der [Fig. 1](#) gezeigt und weist einen porösen Träger **100**, eine Pufferschicht **102**, eine Grenzflächenschicht **104** und gegebenenfalls eine Katalysatorschicht **105** auf. Jedwede Schicht kann kontinuierlich oder diskontinuierlich, wie z.B. in der Form von Flecken oder Punkten oder in der Form einer Schicht mit Lücken oder Löchern, vorliegen.

[0016] Der poröse Träger **100** kann eine poröse Keramik oder ein poröses Metall sein. Poröse Träger, die zur Verwendung in der vorliegenden Erfindung geeignet sind, umfassen Carbide, Nitride und Verbundmaterialien. Vor dem Abscheiden der Schichten weist der poröse Träger vorzugsweise eine Porosität von 30% bis 99%, mehr bevorzugt von 60% bis 98%, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie, und eine durchschnittliche Porengröße von 1 µm bis 1000 µm auf, gemessen mittels optischer Mikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie. Bevorzugte Formen poröser Träger sind Schäume, Filze, Bausche und Kombinationen davon. Ein Schaum ist eine Struktur mit kontinuierlichen Wänden, die Poren definieren, in der gesamten Struktur. Ein Filz ist eine Struktur von Fasern mit Zwischenräumen dazwischen.

[0017] Ein Bausch ist eine Struktur eines Gewirrs von Strängen, wie z.B. Stahlwolle. Weniger bevorzugt können poröse Träger auch andere poröse Medien umfassen, wie z.B. Pellets und Waben, mit der Maßgabe, dass sie die vorstehend genannten Porositäts- und Porengrößeneigenschaften aufweisen. Die offenen Zellen eines Metallschaums liegen vorzugsweise im Bereich von 20 Poren pro Zoll (ppi) bis 3000 ppi und mehr bevorzugt von 40 bis 600 ppi. PPI ist als die größte Anzahl von Poren pro Zoll definiert (in isotropen Materialien ist die Richtung der Messung irrelevant, in anisotropen Materialien wird die Messung jedoch in der Richtung durchgeführt, welche die Porenanzahl maximiert). PPI wird mittels Rasterelektronenmikroskopie gemessen. Es wurde gefunden, dass ein poröser Träger mehrere Vorteile in der vorliegenden Erfindung bereitstellt, einschließlich einen geringen Druckabfall, eine erhöhte Wärmeleitfähigkeit bezogen auf herkömmliche Keramikpelletträger und ein einfaches Einbringen/Entnehmen in bzw. aus chemische(n) Reaktoren.

[0018] Die Pufferschicht **102**, falls diese vorliegt, weist eine von dem Träger und den Grenzflächenschichten verschiedene Zusammensetzung und/oder Dichte auf, und sie weist vorzugsweise einen Wärmeausdehnungskoeffizienten auf, der zwischen den Wärmeausdehnungskoeffizienten des porösen Trägers und der Grenzflächenschicht liegt. Vorzugsweise ist die Pufferschicht ein Metalloxid oder ein Metallcarbid. Die Ansteller haben gefunden, dass die dampfabgeschiedenen Schichten überlegen sind, da sie eine bessere Haftung aufweisen und selbst nach mehreren thermischen Zyklen einem Abblättern widerstehen. Mehr bevorzugt ist die Pufferschicht Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 und ZrO_2 oder Kombinationen davon. Insbesondere ist das $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Kombinationen davon. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist aufgrund dessen hervorragender Beständigkeit gegen eine Sauerstoffdiffusion mehr bevorzugt. Daher wird erwartet, dass die Beständigkeit gegen eine Hochtemperaturoxidation mit Aluminiumoxid, das auf den porösen Träger **100** als Beschichtung aufgebracht ist, verbessert werden kann. Die Pufferschicht kann auch aus zwei oder mehr bezüglich der Zusammensetzung verschiedenen Nebenschichten gebildet werden. Wenn der poröse Träger **100** ein Metall ist, wie z.B. ein Edelstahlschaum, kann die Pufferschicht **102** aus zwei bezüglich der Zusammensetzung verschiedenen Nebenschichten gebildet werden (nicht gezeigt). Die erste Nebenschicht (in Kontakt mit dem porösen Träger **100**) ist vorzugsweise TiO_2 , da es eine gute Haftung an dem porösen Metallträger **100** zeigt. Die zweite Nebenschicht ist vorzugsweise $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, das auf dem TiO_2 angeordnet wird. Die $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Nebenschicht kann eine dichte Schicht sein, die einen hervorragenden Schutz der darunter liegenden Metallocberfläche bereitstellt. Eine weniger dichte Aluminiumoxid-Grenzflächenschicht mit großer Oberfläche kann dann als Träger für eine katalytisch aktive Schicht abgeschieden werden.

[0019] Typischerweise weist der poröse Träger **100** einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf, der von demjenigen der Grenzflächenschicht **104** verschieden ist. Demgemäß kann für eine Hochtemperaturkatalyse ($T > 150^\circ\text{C}$) eine Pufferschicht **102** für einen Übergang zwischen zwei Wärmeausdehnungskoeffizienten verwendet werden. Der Wärmeausdehnungskoeffizient der Pufferschicht kann durch Einstellen der Zusammensetzung maßgeschneidert werden, um einen Ausdehnungskoeffizienten zu erhalten, der mit den Ausdehnungskoeffizienten des porösen Trägers und der Grenzflächenschichten kompatibel ist. Ein weiterer Vorteil der Pufferschicht **102** besteht darin, dass sie eine Beständigkeit gegen Nebenreaktionen bereitstellt, wie z.B. gegen eine Verkokung oder ein Cracken, die durch eine blanke Metallschaumoberfläche verursacht werden.

Für chemische Reaktionen, die keine Träger mit einer großen Oberfläche erfordern, wie z.B. eine katalytische Verbrennung, stabilisiert die Pufferschicht **102** das Katalysatormetall aufgrund einer starken Metall-Metallocid-Wechselwirkung. Bei chemischen Reaktionen, die Träger mit einer großen Oberfläche erfordern, stellt die Pufferschicht **102** eine stärkere Bindung an die Grenzflächenschicht **104** mit großer Oberfläche bereit. Vorzugsweise ist die Pufferschicht frei von Öffnungen und kleinen Löchern – dies stellt einen überlegenen Schutz des darunter liegenden Trägers bereit. Mehr bevorzugt ist die Pufferschicht nicht porös. Die Pufferschicht weist eine Dicke auf, die geringer ist als die Hälfte der durchschnittlichen Porengröße des porösen Trägers. Vorzugsweise weist die Pufferschicht eine Dicke zwischen 0,05 und 10 µm, mehr bevorzugt von weniger als 5 µm auf. Die Pufferschicht sollte eine thermische und chemische Stabilität bei erhöhten Temperaturen aufweisen. Eine angemessene Haftung und chemische Stabilität kann ohne Pufferschicht erhalten werden, so dass die Pufferschicht weggelassen werden kann, wodurch Kosten eingespart werden, ein zusätzliches Volumen bereitgestellt wird und die Wärmeübertragung von dem Katalysator weiter verstärkt wird.

[0020] Die Grenzflächenschicht **104** kann Nitride, Carbide, Sulfide, Halogenide, Metallocide, Kohlenstoff und Kombinationen davon umfassen. Die Grenzflächenschicht stellt eine große Oberfläche und/oder eine gewünschte Katalysator-Träger-Wechselwirkung für geträgte Katalysatoren bereit. Die Grenzflächenschicht kann jedwedes Material umfassen, das herkömmlich als Katalysatorträger verwendet wird. Vorzugsweise ist die Grenzflächenschicht ein Metallocid. Beispiele für Metallocide umfassen unter anderem γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, TiO₂, Wolframoxid, Magnesiumoxid, Vanadiumoxid, Chromoxid, Manganoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Molybdänoxid, Zinnoxid, Calciumoxid, Aluminiumoxid, (ein) Oxide der Lanthanreihe, Zeolith(e) und Kombinationen davon. Die Grenzflächenschicht **104** kann als katalytisch aktive Schicht dienen, ohne dass jedwedes weitere katalytisch aktive Material darauf abgeschieden ist. Üblicherweise wird jedoch die Grenzflächenschicht **104** in Kombination mit der katalytisch aktiven Schicht **106** verwendet. Die Grenzflächenschicht kann auch aus zwei oder mehr bezüglich der Zusammensetzung verschiedenen Nebenschichten ausgebildet sein. Die Grenzflächenschicht weist eine Dicke auf, die geringer ist als die Hälfte der durchschnittlichen Porengröße des porösen Trägers. Vorzugsweise liegt die Dicke der Grenzflächenschicht im Bereich von 0,5 bis 100 µm, mehr bevorzugt von 1 bis 50 µm. Die Grenzflächenschicht kann entweder kristallin oder amorph sein und weist vorzugsweise eine BET-Oberfläche von mindestens 1 m²/g auf.

[0021] Das katalytisch aktive Material **106** (falls dies vorliegt) kann auf der Grenzflächenschicht **104** abgeschieden werden. Alternativ kann ein katalytisch aktives Material gleichzeitig mit der Grenzflächenschicht abgeschieden werden. Die katalytisch aktive Schicht (falls diese vorliegt) ist typischerweise innig auf der Grenzflächenschicht dispergiert. Dass die katalytisch aktive Schicht auf der Grenzflächenschicht „angeordnet“ oder „abgeschieden“ ist, umfasst das herkömmliche Verständnis, dass die mikroskopischen, katalytisch aktiven Teilchen auf der Oberfläche der Trägerschicht (d.h. der Grenzflächenschicht) in Spalten bzw. Rissen in der Trägerschicht und in offenen Poren in der Trägerschicht dispergiert sind. Die vorliegende Erfindung nutzt ein katalytisches Fischer-Tropsch-Metall in der katalytisch aktiven Schicht. Herkömmliche Fischer-Tropsch-Katalysatoren basieren auf Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), Ruthenium (Ru), Rhenium (Re), Osmium (Os) und Kombinationen davon. Katalytische Metalle in der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Eisen, Kobalt, Ruthenium, Rhenium, Osmium und Kombinationen davon. Zusätzlich zu diesen katalytischen Metallen kann ein Beschleuniger zugesetzt werden. Beschleuniger könnten Übergangsmetalle und -metallocide (außer Au und Hg), Lanthanidmetalle oder -metallocide und Elemente der Gruppe IA (außer H) umfassen. Ein katalytisches Fischer-Tropsch-Metall, das mit einem geeigneten Träger, wie z.B. dem porösen Träger mit einer Grenzflächenschicht, der hier beschrieben ist, kombiniert ist, wird als geträgertes katalytisches Fischer-Tropsch-Metall bezeichnet. Das geträgte katalytische Fischer-Tropsch-Metall kann ein katalytisches Fischer-Tropsch-Metall sein, das auf anderen Trägern geträgt ist, wie z.B. einem Pulver.

[0022] Um die Masseübertragungsbeschränkung der Katalysatorstruktur zu vermindern, bildet die Katalysatorprägnierung vorzugsweise eine poröse Grenzflächenschicht mit einer Tiefe von weniger als 50 µm, vorzugsweise weniger als 20 µm. Daher ist die Diffusionsweglänge mindestens um einen Faktor 5 kürzer als bei Standard-Katalysatorteilchen. Die dünner imprägnierte Katalysatorstruktur verbessert auch die Wärmeübertragung, und zwar aufgrund eines kürzeren Wärmeübertragungswegs, und führt zu einer niedrigeren Selektivität bezüglich CH₄.

[0023] Die Katalysatorstruktur kann jedwede geometrische Konfiguration sein. Vorzugsweise ist der Katalysator eine poröse Struktur, wie z.B. ein Schaum, ein Filz, ein Bausch und Kombinationen davon. Der Katalysator (einschließlich des Trägers und des katalytischen Fischer-Tropsch-Metalls) weist vorzugsweise eine Größe auf, die in eine Reaktionskammer passt. Der Katalysator kann ein einzelnes Stück eines porösen zusammenhängenden Materials sein oder es kann sich um viele Stücke in einem physikalischen Kontakt handeln. Es ist bevorzugt, dass der Katalysator ein zusammenhängendes Material ist und eine zusammenhängende Poro-

sität aufweist, so dass Moleküle durch den Katalysator diffundieren können. Der Katalysator kann in einer Reaktionskammer angeordnet werden, so dass Gase im Wesentlichen durch den Katalysator (einzelne oder mehrere Stücke) und nicht um den Katalysator strömen. Die Querschnittsfläche des Katalysators kann mindestens 80% oder mindestens 95% der Querschnittsfläche der Reaktionskammer einnehmen. Das katalytisch aktive Metall kann auf Oberflächen im gesamten Katalysator verteilt sein, so dass Reaktanten, die durch den Katalysator hindurchtreten, an jedweder Stelle entlang des Durchgangs durch den Katalysator reagieren können. Dies ist ein signifikanter Vorteil bezüglich Katalysatoren des Pellet-Typs, die ein großes Volumen an nicht genutztem Raum oder an katalytisch uneffektiv genutztem Raum im Inneren des Pellets aufweisen. Der poröse Katalysator ist auch Pulvern überlegen, da gepackte Pulver einen starken Druckabfall verursachen können. Der Katalysator weist vorzugsweise eine Oberfläche, gemessen mittels BET, von mehr als etwa 0,5 m²/g, mehr bevorzugt von mehr als 2,0 m²/g auf.

[0024] Da darüber hinaus die Katalysatorstruktur nicht abriebbeständig sein muss, wie dies bei den Katalysatorteilchen der Fall ist, die in einem Fließbettreaktor verwendet werden, kann eine größere Porosität verwendet werden, wie z.B. eine Porosität von mehr als 30%, wodurch die Masseübertragung in der Katalysatorstruktur verstärkt wird.

[0025] Katalysatoren können auch durch die Eigenschaften, die sie aufweisen, charakterisiert werden. Faktoren, die eingestellt werden können, um diese Eigenschaften zu bewirken, umfassen: Auswahl des porösen Trägers, der Pufferschicht, der Grenzflächenschicht und der katalytisch aktiven Schicht; die Abstufung der Wärmeausdehnungskoeffizienten, die Kristallinität, Metall-Träger-Wechselwirkungen, die Katalysatorgröße, die Wärmeleitfähigkeit des Trägers, die Porosität, die Wärmeleitung von der Reaktionskammer, die Abscheidungstechniken und andere Faktoren, wie sie sich aus der hier angegebenen Beschreibung ergeben. Bestimmte Katalysatoren zeigen eine oder mehrere der folgenden Eigenschaften: Haftung – nach 3 thermischen Zyklen an der Luft zeigt der Katalysator weniger als 2% (bezogen auf die Fläche) Abblättern, wie es mittels SEM-Analyse (Rasterelektronenmikroskop-Analyse) ersichtlich ist, Oxidationsbeständigkeit, Konversion von Kohlenmonoxid, Kontaktzeiten, Methanselektivität, Druckabfall und Herstellungsgeschwindigkeiten.

[0026] Die Oxidationsbeständigkeit kann durch eine thermogravimetrische Analyse (TGA) gemessen werden. Nach dem Erhitzen bei 580°C an der Luft für 2500 min nimmt das Gewicht des Katalysators um weniger als 5%, mehr bevorzugt um weniger als 3% zu, und noch mehr bevorzugt nimmt das Gewicht des Katalysators nach dem Erhitzen bei 750°C an der Luft für 1500 min um weniger als 0,5% zu. Jeder thermische Zyklus besteht aus einem Erhitzen von Raumtemperatur auf 600°C an der Luft mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10°C/min, Halten der Temperatur bei 600°C für 3000 min und Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von 10°C/min.

[0027] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren, bei dem der Katalysator eingesetzt wird, welches eine niedrigere Methanselektivität bei niedrigeren Drücken bereitstellt. Es wurde in unerwarteter Weise gefunden, dass durch die Verwendung der porösen Katalysatorstruktur der vorliegenden Erfindung eine Verminderung des Drucks der Fischer-Tropsch-Reaktion zu einer erhöhten Ausbeute und einer niedrigeren Selektivität bezüglich Methan führte, vgl. das Beispiel 2.

[0028] Eine verstärkte Wärmeübertragung in der vorliegenden Erfindung ermöglicht kurze Kontaktzeiten, eine gute Konversion und niedrige Methanselektivitäten. Verschiedene Faktoren, die zur Verstärkung der Wärmeübertragung eingesetzt werden können, umfassen: Die Verwendung eines Metallträgers, vorzugsweise eines porösen Metallträgers, wie z.B. eines Metallschaums oder -bausches, einer dünnen Pufferschicht (falls diese vorliegt) und von Grenzflächenschichten, eines Wärmetauschers in thermischem Kontakt mit der Reaktionskammer, von Mikrokanälen in der Reaktionskammer und/oder dem Wärmetauscher, und eines Katalysators, der eine Dicke in der Richtung der Wärmeübertragung (z.B. der Richtung zu den Reaktionskammerwänden und im Wesentlichen senkrecht zur Strömungsrichtung) von 1,5 cm oder weniger, mehr bevorzugt von 1 bis 10 mm und noch mehr bevorzugt von 1 bis 3 mm aufweist.

[0029] Es können ferner Vorrichtungen (d.h. Reaktoren) und Verfahren zum Hydrieren von Kohlenmonoxid bereitgestellt werden. Das katalytische Verfahren kann in einer Vorrichtung mit Mikrokanälen durchgeführt werden. Ein Mikrokanal weist eine charakteristische Abmessung von weniger als etwa 1 mm auf. Die Reaktionskammer kann Wände aufweisen, die mindestens einen Mikrokanal definieren, durch den Reaktanten in die Reaktionskammer eintreten. Die Reaktionskammerwände können die Reaktionskammer von mindestens einer Kühlkammer trennen. Beispiele für geeignete Mikrokanalvorrichtungen und verschiedene verfahrensbezogene Faktoren sind in den US-Patenten 5,611,214, 5,811,062, 5,534,328, 6,200,536, 6,129,973, 6,540,975, 6,488,838 und 6,192,596 beschrieben.

[0030] Der Katalysator kann ein Monolith sein – ein einzelnes zusammenhängendes und dennoch poröses Stück Katalysator oder mehrere zusammenhängende Stücke, die gestapelt sind (kein Bett aus einem gepackten Pulver oder Pellets oder eine Beschichtung auf der Wand eines Mikrokanals), das bzw. die einfach in eine Reaktionskammer eingebracht und aus dieser entnommen werden kann bzw. können. Das Stück oder der Stapel der Katalysatorstücke kann vorzugsweise eine Breite von 0,1 mm bis 2 cm aufweisen, wobei eine bevorzugte Dicke weniger als 1,5 cm, mehr bevorzugt weniger als 1,0 und insbesondere 1 bis 3 mm ist. Der Katalysator kann für katalytische Verfahren zahlreiche Vorteile bereitstellen, wie z.B.: Chemische Stabilität, Stabilität bezüglich wiederholter thermischer Zyklen, Wärmestabilität, effizientes Einbringen und Entnehmen der Katalysatoren, hohe Wärme- und Masseübertragungsgeschwindigkeiten und Aufrechterhalten der gewünschten katalytischen Aktivität.

[0031] Die Metallocberflächen innerhalb einer Mikrokanalvorrichtung können mit der Pufferschicht oder der Grenzflächenschicht oder mit beiden beschichtet werden. Dies kann unter Verwendung eines jedweden der hier beschriebenen Verfahren, vorzugsweise mittels Dampfabscheidung, durchgeführt werden. Bevorzugte Beschichtungsmaterialien umfassen Titanoxid und 5 bis 10% $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Innenoberflächen der Reaktionskammer, des Wärmetauschers und andere Oberflächen der Mikrokanalvorrichtung können beschichtet werden. Die Wände einer Reaktionskammer können mit einer optionalen Pufferschicht, einer Grenzflächenschicht und einem katalytisch aktiven Material beschichtet werden – typischerweise werden das katalytisch aktive Material und die Grenzflächenschicht kombiniert, so dass ein geträgerter Katalysator gebildet wird. Beschichtungen können auch auf Metallwänden in Rohren und Leitungen aufgebracht werden, die Verbindungen zu oder innerhalb der Mikrokanalvorrichtung bilden.

[0032] Erfindungsgemäß kann eine Verweilzeit von weniger als 5 s erreicht werden durch: (a) Bereitstellen einer Katalysatorstruktur aus einem Metallschaum, auf dem ein Katalysator ausgebildet ist, und (b) Leiten eines Zufahrstroms mit einem Gemisch von Wasserstoffgas mit Kohlenmonoxidgas durch die Katalysatorstruktur und Erhitzen der Katalysatorstruktur auf mindestens 200°C, wodurch ein Produktstrom von mindestens 25% Konversion von Kohlenmonoxid und höchstens 25% Selektivität bezüglich Methan erhalten wird. In einem anderen bevorzugten Verfahren umfasst die Katalysatorstruktur eine Pufferschicht.

[0033] Es werden Verfahren zur Hydrierung von Kohlenmonoxid bereitgestellt. In bevorzugten Verfahren liegt das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid im Bereich von 1:1 bis 6:1, vorzugsweise von 2:1 bis 3,5:1. Die Hydrierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur über 200°C, mehr bevorzugt zwischen 200°C und 300°C und noch mehr bevorzugt zwischen 200°C und 270°C durchgeführt.

[0034] Verweilzeit und Kontaktzeit haben in dem Fachgebiet definierte Bedeutungen. Die Kontaktzeit ist das Gesamtvolumen der Katalysatorkammern dividiert durch die gesamte Strömungsgeschwindigkeit der einströmenden Reaktanten unter der Annahme, dass es sich dabei um ein ideales Gas handelt, das auf Standardbedingungen korrigiert worden ist (d.h. das Volumen der Katalysatorkammer/F-Gesamt bei STP, wobei STP 273 K und 1 atm ist). Das Volumen der Katalysatorkammern umfasst das Volumen in unmittelbarer Nähe der Katalysatorzone und um die Katalysatorzone herum. Wenn beispielsweise ein Viertel der Kanäle mit einem Pulver gepackt werden würde, dann würde das Volumen der Katalysatorkammer nur den Bereich umfassen, bei dem ein Gas strömen kann und bei dem es den Katalysator kontaktieren kann, d.h. nur ein Viertel des gesamten Kanalvolumens würde in diese Berechnung einbezogen werden. Das Volumen des toten Raums, d.h. der Austrittsbereiche, der Eintrittsbereiche, usw., wird bei dieser Berechnung nicht berücksichtigt. Die durchschnittliche Verweilzeit (auch als Verweilzeit bezeichnet) ist das Gesamtvolumen der Katalysatorkammern dividiert durch die Gesamtströmungsgeschwindigkeit der einströmenden Reaktanten, korrigiert bezüglich der tatsächlichen Temperatur und des tatsächlichen Drucks der Reaktanten in dem Reaktor (d.h. das Volumen der Katalysatorkammer/F-Gesamt, korrigiert bezüglich der tatsächlichen Bedingungen). F-Gesamt bei STP ist die gesamte volumetrische Strömungsgeschwindigkeit von Reaktanten (einschließlich aller Reaktanten und gegebenenfalls Verdünnungsmittel). Einströmende Gase werden typischerweise mit Masseströmungssteuereinrichtungen dosiert, die auf Standardbedingungen eingestellt sind, d.h. der Anwender nimmt eine Voreinstellung der gewünschten STP-Strömungsgeschwindigkeit vor. F-Gesamt wird bezüglich der tatsächlichen Bedingungen korrigiert = F-Gesamt-STP \times (Temperatur in K)/273 \times 1 atm/(P tatsächlich in atm). Dieser Wert wird verwendet, um die Verweilzeit oder die „tatsächliche Zeit“ in einem Reaktor zu berechnen. Die meisten Anwender bevorzugen die Verwendung der Kontaktzeit, da es sich dabei um ein bequemes Verfahren handelt, um die Zeitvariable festzulegen, während die 10°C-Schritte bei der Reaktionstemperatur, usw., durchlaufen werden.

[0035] Kontaktzeiten von weniger als 5 s können mit Standardanlagen erreicht werden, jedoch auf Kosten einer signifikanten Energie zur Erhöhung der Raumgeschwindigkeiten der Reaktanten, um den Druckabfall zu beseitigen, und einer schlechteren Wärmeübertragung, die zu einer stärkeren Methanbildung führt. Folglich

wird das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise in einer Reaktionskammer durchgeführt, in welcher der Katalysator eine Dicke von 1,5 cm oder weniger aufweist und eine Reaktionskammerwand berührt oder in unmittelbarer Nähe (innerhalb von 1 mm) einer Reaktionskammerwand ist, wobei die Reaktionskammerwand in thermischem Kontakt mit einem Wärmetauscher steht. Die Wärmeübertragung von der Reaktionskammer wird vorzugsweise durch Hinzufügen von Mikrokanälen auf mindestens einer Reaktionskammerwand auf der Seite der Reaktionskammerwand gegenüber der Katalysatorstruktur verstärkt. Der Katalysator weist vorzugsweise zusammenhängende und relativ große Poren wie z.B. in einem Schaum, auf, um einen starken Druckabfall zu vermeiden. Vorzugsweise beträgt die Porengröße der großen Poren in dem Katalysator zwischen 10 µm und 300 µm.

[0036] Erfindungsgemäß wird die Kohlenmonoxid-Hydrierung bei einer Kontaktzeit von weniger als 5 s, mehr bevorzugt von weniger als etwa 2 s und noch mehr bevorzugt zwischen 0,1 und 1 s durchgeführt. Bei diesen Kontaktzeiten können eine gute CO-Konversion und eine niedrige Methanselektivität erhalten werden. Vorzugsweise beträgt die CO-Konversion mindestens 25%, mehr bevorzugt mindestens 50% und noch mehr bevorzugt mindestens 80%. Die Methanselektivität beträgt vorzugsweise weniger als 25%, mehr bevorzugt weniger als 20% und noch mehr bevorzugt zwischen 15% und 5%. Zusätzlich können diese Eigenschaften mit einem geringeren Druckabfall über die Reaktionskammer erreicht werden. In der vorliegenden Erfindung beträgt der Druckabfall durch die Reaktionskammer vorzugsweise weniger als 15 psig, mehr bevorzugt weniger als 10 psig, noch mehr bevorzugt weniger als 5 psig und insbesondere weniger als 1 psig.

[0037] Ein Verfahren zur Herstellung des Katalysators weist die Schritte des Auswählens eines porösen Trägers **100**, gegebenenfalls des Abscheidens einer Pufferschicht **102** auf dem porösen Träger **100** und des Abscheidens einer Grenzflächenschicht **104** darüber auf. Gegebenenfalls kann eine Katalysatorschicht **106** auf der Grenzflächenschicht **104** abgeschieden werden, oder sowohl die Grenzflächenschicht als auch die Katalysatorschicht können gleichzeitig auf der Pufferschicht **102** abgeschieden werden.

[0038] Da ein Metall Oberflächen aufweist, die nicht porös und glatt sind, kann die Abscheidung einer Pufferschicht oder einer Grenzflächenschicht beeinträchtigt werden. Ein Weg zur Abschwächung dieses Problems besteht darin, die Metallocberfläche durch chemisches Ätzen aufzurauen. Die Haftung von geträgerten Metalkatalysatoren mit großer Oberfläche, wie z.B. gamma-Aluminiumoxid, an Metallschaum wird signifikant verbessert, wenn der Metallschaum durch chemisches Ätzen unter Verwendung von Mineralsäurelösungen, wie z.B. 0,1 bis 1 M HCl, aufgerauht wird. Eine aufgerauhte Oberfläche zeigt auch eine verbesserte Beständigkeit gegen das Abplatzen einer Katalysatorschicht in thermischen Zyklen. In einer bevorzugten Ausführungsform, bei der ein Metallschaum als poröser Träger **100** verwendet wird, wird der Metallschaum vor dem Dampfabscheiden der Pufferschicht **102** geätzt. Das Ätzen wird vorzugsweise mit einer Säure, wie z.B. HCl, durchgeführt.

[0039] Die Abscheidung der Pufferschicht **102** findet vorzugsweise mittels Dampfabscheidung statt, einschließlich unter anderem chemisches Dampfabscheiden, physikalisches Dampfabscheiden oder Kombinationen davon. Überraschenderweise wurde gefunden, dass die Dampfabscheidung, die typischerweise bei hohen Temperaturen durchgeführt wird, zu polykristallinen oder amorphen Phasen führt, die eine gute Haftung der Pufferschicht an der Oberfläche des porösen Trägers bereitstellen. Das Verfahren ist zum Anbringen einer Metallocidpufferschicht an einem porösen Metallträger vorteilhaft. Alternativ kann die Pufferschicht **102** durch Lösungsbeschichten erhalten werden. Beispielsweise weist das Lösungsbeschichten die Schritte der Funktionalisierung der Metallocberfläche durch Aussetzen des Metalls gegenüber Wasserdampf zur Bildung von Oberflächen-Hydroxylgruppen und anschließend einer Oberflächenreaktion und Hydrolyse von Alkoxiden zur Erzeugung einer Beschichtung aus Metallocid auf. Dieses Lösungsbeschichten kann als kostengünstigeres Verfahren des Abscheidens der Pufferschicht **102** bevorzugt sein.

[0040] Die Grenzflächenschicht **104** wird vorzugsweise durch eine Dampf- oder Lösungsabscheidung unter Verwendung von Vorläufern, die für diese Techniken bekannt sind, gebildet. Geeignete Vorläufer umfassen Organometallverbindungen, Halogenide, Carboxyle, Acetate, Metalle, kolloidale Dispersionen von Metallociden, Nitrate, Aufschlämmungen, usw. Beispielsweise kann eine kolloidale PQ-Aluminiumoxid-Dispersion (Nyacol Products, Ashland, MA) als Washcoat auf eine poröse Aluminiumoxid-Grenzflächenschicht aufgebracht werden, worauf in einem Vakuumofen über Nacht getrocknet und 2 Stunden bei 500°C kalziniert wird.

[0041] Das katalytisch aktive Material kann mit jedweder geeigneten Verfahren abgeschieden werden. Beispielsweise können Vorläufer eines katalytischen Metalls auf kolloidalen Metallocidteilchen abgeschieden werden und als Aufschlämmung auf einen porösen Träger aufgebracht und dann getrocknet und reduziert werden.

Beispiel 1

[0042] Der Effekt der Verweilzeit und der Reaktionstemperatur auf die katalytische Konversion von CO mit H₂ wurde in einem Reaktor mit konstanter Strömung untersucht. Dem Reaktor wurde ein Zufuhrgasgemisch, das aus H₂ und CO in einem molaren oder volumetrischen (unter der Annahme eines Verhaltens als ideales Gas) Verhältnis von H₂/CO = 3 bestand, zugeführt.

[0043] Diese Reaktanzufuhr wurde in eine Reaktionskammer eingeführt, die innerhalb eines isothermischen Ofens bei einer konstanten Temperatur gehalten wurde. Das Innere der Katalysatorkammer wies Abmessungen von 35,6 mm (1,4 Zoll) Länge, 1,5 mm (0,060 Zoll) Dicke und 8 mm (0,315 Zoll) Breite auf. Die Reaktionsprodukte verließen dann die Reaktionskammer, wurden gesammelt und bezüglich der Zusammensetzung analysiert.

[0044] Der Katalysator für dieses Experiment wurde wie folgt hergestellt. Als erstes wurde saures gamma-Aluminiumoxid-Trägerpulver (Strem) gemahlen und auf zwischen 70 und 100 Mesh (150 bis 220 µm) gesiebt und bei 500°C mehrere Stunden kalziniert (stabilisiert). Dieses Pulver wurde dann mit einer Lösung, die Kobaltnitrathexahydrat- und Rutheniumtrichloridhydrat-Vorläufer (oder Rutheniumnitrosylnitrat-Vorläufer) enthielt, die in gewünschten Konzentrationen vorlagen, imprägniert bzw. getränkt, so dass ein Katalysator mit 15 Gew.-% Kobalt, 1 Gew.-% Ruthenium auf Aluminiumoxid erzeugt wurde. Die Vorläuferlösung wurde derart hergestellt, dass das Porenvolumen des Aluminiumoxidträgers gesättigt wurde, ohne den Aluminiumoxidträger zu übersättigen. Dieses Pulver wurde dann in einem Vakuumofen bei 100°C für mindestens 4 Stunden getrocknet, worauf mindestens 12 Stunden bei 100°C getrocknet wurde. Das Pulver wurde dann durch Erhitzen bei 350°C für mindestens 3 Stunden kalziniert. Ein Teil des Pulvers wurde dann mit destilliertem Wasser in einem Wasser-Katalysator-Gewichtsverhältnis von mindestens 2,5 vereinigt, so dass eine Katalysatoraufschämmung erzeugt wurde. Diese Katalysatoraufschämmung wurde dann mit inerten Mahlmediumkugeln in einen Behälter eingebracht und mindestens 24 Stunden auf einer Rotationsvorrichtung angeordnet. Diese Aufschämmung war dann zum Beschichten eines vorbehandelten Metallschaumträgers des monolithischen Typs bereit. Der Metallschaumträgermonolith ist typischerweise ein 80 ppi (Poren pro Zoll) Edelstahl (von AstroMet, Cincinnati, Ohio, geliefert) mit charakteristischen Makroporen in der Größenordnung von etwa 200 bis 250 µm und mit einer Porosität von etwa 90% (volumenbezogen). Die Monolith-Vorbehandlung besteht aus dem aufeinander folgenden Reinigen in Dichlormethan- und Acetonlösungsmittern in einem Wasserbad, das in eine Sonifizierungsvorrichtung getaucht worden ist, um das Lösungsmittel innerhalb des Monolithen zu bewegen. Gegebenenfalls kann dann die Metalloberfläche des Monolithen durch Ätzen mit Säure aufgerauht werden. Gegebenenfalls wird der Monolith in 0,1-molare Salpetersäure eingetaucht und in einer Sonifizierungsvorrichtung angeordnet. Der Monolith wurde dann in destilliertem Wasser gespült und bei etwa 100°C getrocknet. Der Monolith wurde dann unter Verwendung einer chemischen Dampfabscheidungstechnik (CVD-Technik) mit einer Schicht aus Aluminiumoxid beschichtet. Das CVD-System weist einen horizontalen Heißwandreaktor mit drei Vorläuferquellen auf. Die CVD-Beschichtungen werden bei einer Abscheidungstemperatur von 600°C und einem Reaktordruck von 5 Torr durchgeführt. Als Aluminiumvorläufer wurde Aluminiumisopropoxid verwendet. Dieser Vorläufer wird während des Beschichtens in einem Quarzbehälter gelagert, der bei 100°C gehalten wird, was einen Dampf erzeugt, der mit einem Strom eines Stickstoffträgergases etwa 20 min in den CVD-Reaktor eingeführt wird. Luft wurde dann verwendet, um den Aluminium-Vorläufer zu Aluminiumoxid zu oxidieren. Eine typische Dicke der Aluminiumoxidbeschichtungen ist etwa 0,5 µm. Dieser vorbehandelte Metallschaumträgermonolith wurde dann durch Tauchbeschichten mit der Katalysatoraufschämmung beschichtet. Der Monolith wurde dann in strömender Luft oder in strömendem Stickstoff bei Raumtemperatur getrocknet, während der Monolith in einer Weise kontinuierlich gedreht wurde, dass eine einheitliche Bedeckung der getrockneten Katalysatoraufschämmungsschicht erhalten wurde. Der Monolith wurde dann mindestens 1 Stunde bei 90°C getrocknet, im Verlauf von mindestens 1 Stunde langsam auf 120°C erhitzt, bei 120°C mindestens 2 Stunden weiter getrocknet und dann auf 350°C erhitzt und mindestens 3 Stunden kalziniert. Typischerweise wurden 0,1 bis 0,25 g Aluminiumoxid-trägerer Co-Ru-Pulverkatalysator auf den Metallschaummonolithen mit den vorstehend beschriebenen Abmessungen und Eigenschaften aufgebracht.

[0045] Der Katalysatormonolith oder das Katalysatorpulver mit einem Gewicht von etwa 0,5 g wurde dann in der Reaktionskammer angeordnet und vor der Reaktion durch Erhitzen auf etwa 350°C bis 400°C in einem Wasserstoff-enthaltenden Strom von etwa 10 bis 20% (bezogen auf die Molzahl oder auf das Volumen) Wasserstoff in einem inerten Trägergas (wie z.B. Stickstoff oder Helium) bei einer Strömungsgeschwindigkeit von mindestens 20 cm³/min (gemessen bei 273 K und 1 atm) für mindestens 2 Stunden aktiviert (oder reduziert). Der Katalysator wurde dann auf Reaktionstemperaturen von mindestens 200°C abkühlen gelassen. Der Katalysator wurde dann einem Zufuhrgas, das H₂ und CO in einem gewünschten Verhältnis von Mol H₂ pro Mol CO enthielt, ausgesetzt. Die Zufuhrgasströmungsgeschwindigkeit ist einstellbar, um eine gewünschte Kontaktzeit

genau bereitzustellen, üblicherweise etwa 1 s. Die Reaktionsprodukte wurden dann analysiert, um die Konversion von CO und die Selektivität bezüglich bestimmter Produkte, wie z.B. Methan, zu bewerten. Die Reaktion wurde bei Drücken bis zu 24 Atmosphären (etwa 353 psia) durchgeführt.

[0046] Die Tabelle E1-1 zeigt die Ergebnisse dieser Experimente. Im Allgemeinen erzeugte die Pulverform des Katalysators bei einer gegebenen Temperatur höhere Konversionen als die monolithische Form. Bei einer gegebenen Temperatur erzeugte der Monolithkatalysator jedoch weniger Methan. In herkömmlichen Fischer-Tropsch-Reaktoren wird die Methanbildung vorwiegend durch die Reaktortemperatur und die Zufuhrzusammensetzung beeinflusst, obwohl sie auch in einem geringeren Maß durch andere Parameter, wie z.B. die Kontaktzeit beeinflusst wird. Die Tatsache, dass der monolithische Katalysator eine niedrigere Methanselektivität bei einer gegebenen Temperatur ergibt, legt nahe, dass der Monolith Wärme besser aus dem inneren Teil des Reaktors ableiten kann und folglich höhere lokale Temperaturen vermeidet, die häufig in den inneren Abschnitten eines gepackten oder pulverförmigen Betts vorliegen. Bei dem monolithischen Katalysator ist die Konversion eine ausgeprägte Funktion sowohl der Temperatur als auch der Kontaktzeit und die Konversion nimmt mit steigender Temperatur und/oder einer längeren Zeit zu. Die Verminderung der Kontaktzeit von 2 s auf 1 s bei 275°C für die monolithischen Katalysatoren führte zu einer geringeren Konversion und einer höheren Methanselektivität.

[0047] Bei einem Vergleich mit den Ergebnissen der vorhergehenden Untersuchungen in der Tabelle 1 sind mehrere Eigenschaften ersichtlich:

- Verglichen mit allen diesen Literaturstellen kann eine ausreichende Katalysatorleistung (Konversion von mehr als 50% und Methanselektivität unter etwa 25%) bei einer Kontaktzeit erreicht werden, die etwa dreimal bis zwölfmal kürzer ist.
- Die Bildung von Methan, die bei hohen Reaktortemperaturen und hohen Wasserstoff-Kohlenstoff-Zufuhrverhältnissen begünstigt ist, liegt zwischen denjenigen der Literaturstellen 1 und 3, welche die ähnlichsten Kontaktzeiten nutzen. Der monolithische Katalysator erzeugt jedoch vergleichbare Methanselektivitäten unter Bedingungen, die viel ungünstiger sind als diejenigen, die in diesen Literaturstellen eingesetzt worden sind. Die Monolithform konnte diese Methanmenge bei Temperaturen bis zu 260°C (verglichen mit 240°C in der Literaturstelle 1) und bei einem H₂-CO-Zufuhrverhältnis von 3 (verglichen mit 2 in den Literaturstellen 1 und 3) erzeugen. Dies zeigt ferner, dass die monolithische Form Wärme effektiver abführt als Pulver- oder Pelletformen, und dass die Methanbildung selbst unter ungünstigen Bedingungen unterdrückt werden kann.
- Bei einem vergleichbaren H₂-CO-Zufuhrverhältnis von 3 und einer vergleichbaren CO-Konversion (etwa 80%) erzeugt der pulverförmige Katalysator in der Literaturstelle 7 selbst bei niedrigeren Temperaturen und längeren Kontaktzeiten, bei denen die Methanbildung nicht begünstigt ist, eine viel höhere Selektivität bezüglich Methan als der erfindungsgemäße Katalysator. Es sollte beachtet werden, dass in der Literaturstelle 7 die Änderung des H₂-CO-Zufuhrverhältnisses von 2 auf 3 die Methanselektivität nahezu verdreifachte.

[0048] Darüber hinaus ist die Dicke der Katalysatorschicht in dem Monolithen (typischerweise weniger als 20 µm) viel geringer als die kleinste Teilchengröße, die entweder in Festbettreaktoren (> 100 µm) oder Reaktoren des Aufschämmungstyps oder des Fließbetttyps (> 50 µm) verwendet wird. Daher ist der interne Masseübertragungsdiffusionsweg in dem monolithischen Katalysator kürzer. Darüber hinaus werden innere Poren innerhalb des Katalysators bei Fischer-Tropsch-Synthesevorgängen normalerweise mit Kohlenwasserstoffprodukten gefüllt und Wasserstoff weist ein viel größeres Diffusionsvermögen auf als CO. Dies könnte zu einem viel höheren H₂/CO-Verhältnis innerhalb eines Pellet- oder Pulverkatalysators als in dem Zufuhrvolumen führen, was eine Methanisierung begünstigt. Daher wird die dünne Katalysatorschicht bei dem Monolithkatalysator zu einer relativ niedrigeren lokalen H₂-Konzentration innerhalb des Katalysators führen, so dass die Selektivität bezüglich Methan minimiert wird. Ein weiterer Vorteil poröser Katalysatoren ist deren effiziente Nutzung des Raums, durch den Moleküle hindurchtreten können und innerhalb des Katalysators reagieren können, ohne einen übermäßigen Druckabfall zu verursachen.

Tabelle E1-1 – Leistung des Fischer-Tropsch-Katalysators

Katalysator	Bedingungen	Kontaktzeit	Konversion	CH ₄ -Selektivität
Co-Ru/Al ₂ O ₃ /Schaum	231°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	17 %	9,6 %
s.o.	247°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	29 %	15 %
s.o.	264°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	50 %	22 %
s.o.	264°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	49 %	22 %
s.o.	275°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	69 %	24 %
s.o.	275°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	2 s	84 %	9,0 %
s.o.	245°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	33 %	12 %
Co-Ru/Al ₂ O ₃ /Pulver	245°C, 24 atm, H ₂ /CO = 3	1 s	99,6 %	36 %

Beispiel 2

[0049] Es wurde ein Experiment durchgeführt, um den Betrieb bei verschiedenen Drücken zu zeigen. Die Anlage war mit derjenigen in Beispiel 1 identisch.

[0050] Gemäß der Literatur sollte eine Variation des Drucks nur die tatsächliche Verweilzeit bei der Fischer-Tropsch-Synthese beeinflussen. Mit anderen Worten: Herkömmlich wird bei Fischer-Tropsch-Reaktionen davon ausgegangen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit bei gleicher Verweilzeit proportional zum Druck ist. Wie es jedoch in der Tabelle E2-1 gezeigt ist, wurde bei der erfindungsgemäßen Katalysatorstruktur die Katalysatoraktivität unerwartet gesteigert, wenn der Druck bei der gleichen Verweilzeit vermindert wurde. Dieses überraschende Ergebnis wird auf die verstärkte Masse- und Wärmeübertragung zurückgeführt, die mit der erfindungsgemäßen Katalysatorstruktur möglich ist.

Tabelle E2-1 – Leistung von maßgeschneiderten Katalysatoren für die Fischer-Tropsch-Synthese bei etwa 250°C bei konstanter Verweilzeit (d.h. einer Temperatur- und Druckkorrigierten Kontaktzeit) von 12,5 s. Die Kontaktzeit bei 24 atm (absolut) beträgt 1 s

Druck, atm (absolut)	Konversion, %	Selektivität bezüglich CH ₄ , %
6	63	18
7	41	22
11	34	19
24	24	26

Beispiel 3

[0051] Die Verwendung von saurem gamma-Aluminiumoxid-geträgerten Co oder Ru allein als Katalysator auf dem Metallschaum wurde ebenfalls unter den Bedingungen von Beispiel 1 getestet und es wurde gefunden, dass die Leistung schlechter ist als bei einem Katalysator mit zwei Metallen, wie z.B. Co-Ru.

Beispiel 4

[0052] Es wurde ein Experiment durchgeführt, um bestimmte Vorteile der Pufferschicht der vorliegenden Erfindung zu zeigen.

[0053] Ein ungeätzter Edelstahlschaum (Astromet, Cincinnati, OH) wurde durch eine chemische Dampfscheidung mit 1000 Å TiO₂ beschichtet. Titanisopropoxid (Strem Chemical, Newburyport, MA) wurde bei einer Temperatur im Bereich von 250 bis 800°C bei einem Druck von 0,1 bis 100 Torr dampfsabgeschieden. Titanoxidbeschichtungen mit einer hervorragenden Haftung an dem Schaum wurden bei einer Abscheidungstemperatur von 600°C und einem Reaktordruck von 3 Torr erhalten.

[0054] Eine SEM-Analyse (Rasterelektronenmikroskop-Analyse) zeigte, dass das Edelstahlschaumgeträgte gamma-Aluminiumoxid mit einer TiO₂-Pufferschicht nach mehreren (3) thermischen Zyklen von Raumtemperatur bis 600°C kein Abplatzen zeigte. In einem Kontrollexperiment mit einem Edelstahlschaumträger, der mit gamma-Aluminiumoxid ohne die TiO₂-Pufferschicht beschichtet war, wurde unter den gleichen Testbedingungen ein starkes Abblättern oder Abplatzen des gamma-Aluminiumoxids festgestellt. Der unbeschichtete Stahlschaum wurde beim Erhitzen auf 500°C an der Luft rasch oxidiert (was sich durch die Gewichtszunahmewerte, d.h. die Thermogravimetriewerte, zeigte), während der Titanoxid-beschichtete Stahl relativ langsam oxidiert wurde. Entsprechend oxidierte ein unbeschichteter Nickelschaum unter den gleichen Bedingungen (Erhitzen auf 500°C oder 750°C an der Luft), während der Titanoxid-beschichtete Nickelschaum keinerlei Oxida-

tion (d.h. ein nicht nachweisbares Oxidationsniveau) zeigte.

[0055] Während eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung gezeigt und beschrieben worden ist, ist es dem Fachmann klar, dass viele Veränderungen und Modifizierungen vorgenommen werden können, ohne vom Schutzbereich der beigefügten Ansprüche abzuweichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Fischer-Tropsch-Reaktion, umfassend die Schritte:

(a) das Bereitstellen einer Katalysatorstruktur mit einer ersten porösen Struktur mit einer ersten Porenoberfläche und einer ersten Porengröße von mindestens 0,1 µm, einer porösen Grenzflächenschicht mit einer zweiten Porenoberfläche und einer zweiten Porengröße, welche kleiner als die erste Porengröße ist, wobei die poröse Grenzflächenschicht auf der ersten Porenoberfläche angeordnet ist, und eines Fischer-Tropsch-Katalysators, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt, Ruthenium, Eisen, Nickel, Rhenium, Osmium und Kombinationen davon, angeordnet auf der zweiten Porenoberfläche, und (b) das Durchleiten eines Zufuhrstromes, welcher ein Gemisch von Wasserstoffgas mit Kohlenmonoxidgas aufweist, durch die Katalysatorstruktur und das Erwärmen der Katalysatorstruktur auf mindestens 200°C bei einem Betriebsdruck, wobei der Zufuhrstrom eine Verweilzeit innerhalb der Katalysatorstruktur von weniger als 5 Sekunden aufweist, wodurch ein Produktstrom von mindestens 25% Konversion des Kohlenmonoxids und höchstens 25% Selektivität bezüglich Methan erhalten wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Fischer-Tropsch-Katalysator aus der Gruppe, bestehend aus Kobalt, Ruthenium, Eisen, Rhenium, Osmium und Kombinationen davon, ausgewählt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, ferner umfassend den Schritt des Verminderns des Betriebsdruckes und des Verringerns der Selektivität bezüglich Methan.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, durchgeführt in einer Reaktionskammer, in welcher der Katalysator eine Dicke von 1,5 cm oder weniger aufweist und eine Reaktionskammerwand berührt oder in unmittelbarer Nähe einer Reaktionskammerwand ist.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei die Reaktionskammer Wände umfasst, welche einen Mikrokanal definieren, der die Katalysatorstruktur enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei das Kühlen mit einer Kühlkammer erfolgt, welche in thermischem Kontakt mit der Katalysatorstruktur steht.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Kühlkammer einen Mikrokanal umfasst.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die Grenzflächenschicht dampfabgeschieden ist.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

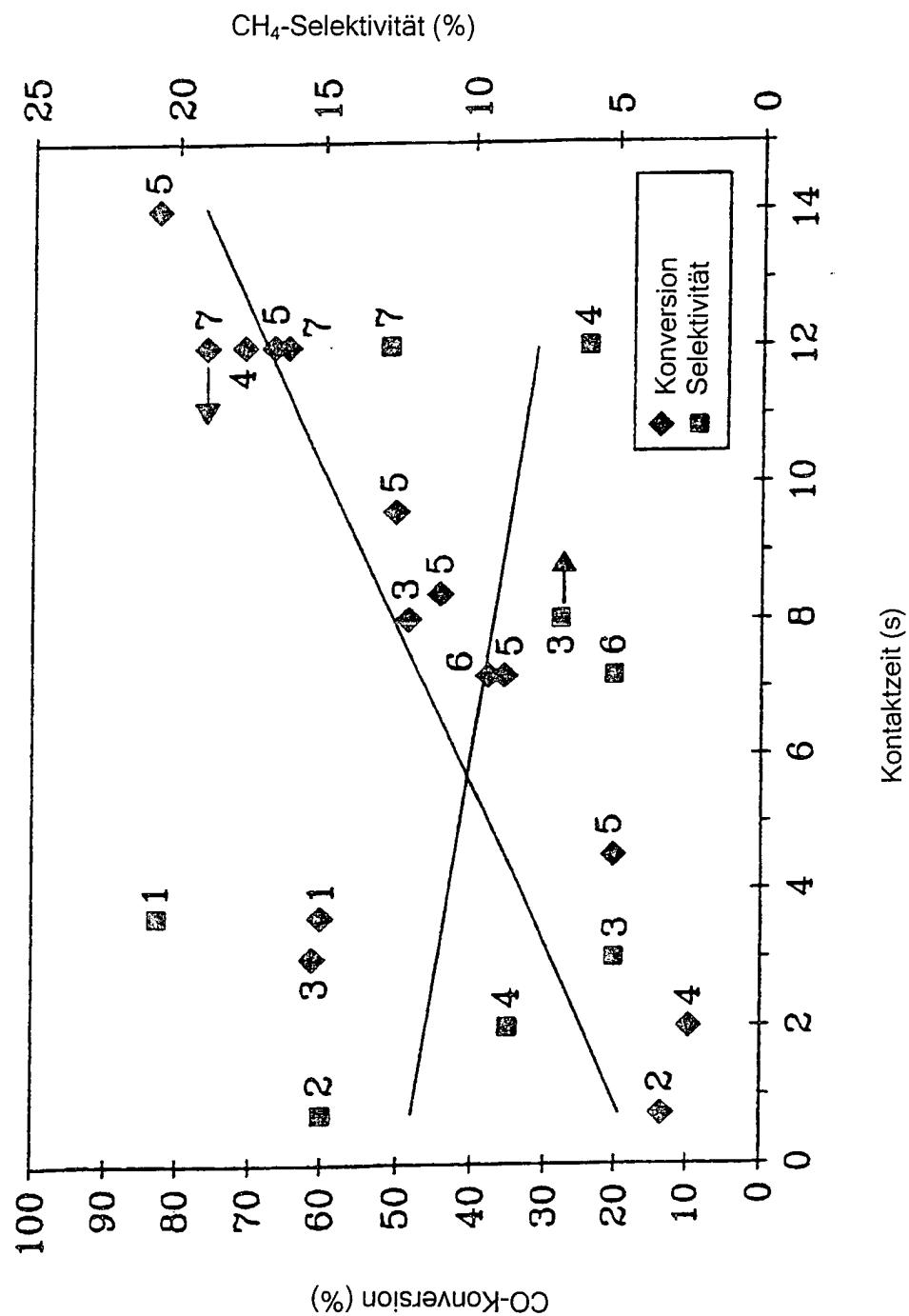


Fig. 1
(Stand der Technik)

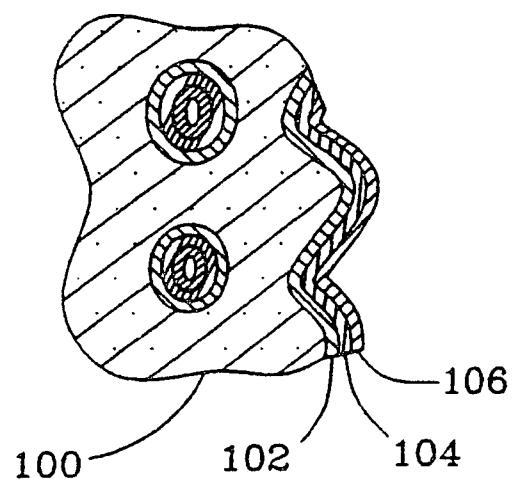


Fig. 2

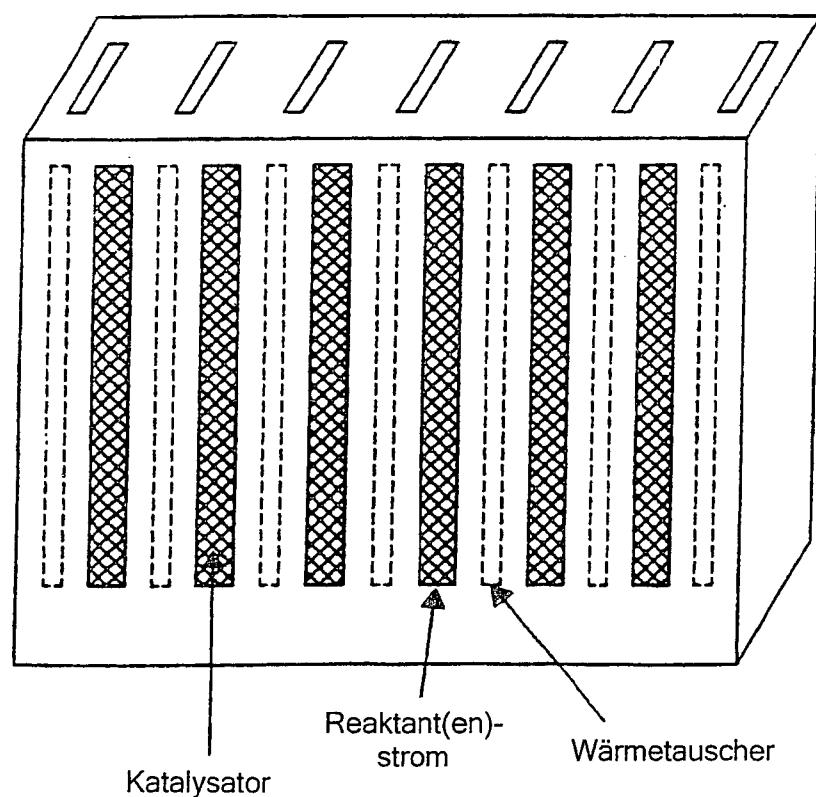


Fig. 3