

(19)



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

(11) 1023135

(12) C OCTROOI²⁰

(21) Aanvraag om octrooi: 1023135

(51) Int.Cl.⁷
C07C1/04, C10G2/00

(22) Ingediend: 09.04.2003

(30) Voorrang:
09.04.2002 US 10/118029

(41) Ingeschreven:
13.10.2003 I.E. 2003/12

(47) Dagtekening:
26.10.2004

(45) Uitgegeven:
03.01.2005 I.E. 2005/01

(73) Octrooihouder(s):
Chevron U.S.A. Inc. te San Ramon, Californië,
Verenigde Staten van Amerika (US).

(72) Uitvinder(s):
Dennis John O'Rear te Petaluma, Californië
(US)

(74) Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2502 LS Den
Haag.

(54) Verminderen van CO₂-niveaus in CO₂-rijk aardgas dat wordt omgezet in vloeibare brandstoffen.

(57) Er wordt een werkwijze verschaft voor het omzetten van CO₂-rijk aardgas in vloeibare brandstof. De werkwijze omvat het toevoeren van een CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom aan een reactor voor de vorming van synthesesgas en het vervolgens vormen van synthesesgas. Ten minste een gedeelte van het synthesesgas wordt vervolgens toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor. Er wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd waarbij een Fischer-Tropsch-product wordt gevormd. Nafta wordt afgescheiden van het Fischer-Tropsch-product en toegevoerd aan een reformeerinrichting voor nafta. Er wordt een waterstof-bijproduct gevormd door het reformeren van de nafta voor het verkrijgen van een C₆-C₁₀ product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0. Ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct wordt teruggevoerd en gemengd met de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom. Het waterstof-bijproduct mengt met de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van het CO₂ dat aanwezig is in de aardgasvoedingsstroom wordt omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gasverschuivingsreactie zodat het synthesesgas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO₂ bevat die lager is dan de volumehoeveelheid CO₂ die aanwezig is in de voedingsstroom voor het mengen met het waterstof-bijproduct. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor in koolwaterstoffen omgezet.

NL C 1023135

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Bureau voor de Industriële Eigendom worden ingezien.

Verminderen van de CO₂-niveaus in CO₂-rijk aardgas dat wordt omgezet in vloeibare brandstoffen

Achtergrond van de uitvinding

5

Gebied van de uitvinding

[0001] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de omzetting van CO₂-rijk aardgas in vloeibare brandstoffen. In het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op het verminderen van CO₂-niveaus in CO₂-rijk aardgas dat wordt omgezet in vloeibare brandstoffen.

Beschrijving van de stand der techniek

15 [0002] De omzetting van afgelegen aardgasvoorraden in transportbrandstoffen is wenselijker geworden vanwege de noodzaak van het exploiteren van bestaande aardgasvoorraden als een manier om te voldoen aan de toenemende behoefte aan transportbrandstoffen. In het algemeen heeft de uitdrukking "afgelegen aardgas" betrekking op een aardgasvoorraad die niet goedkoop via een pijpleiding naar een commerciële markt getransporteerd kan worden.

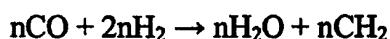
20 [0003] Gewoonlijk zijn er twee benaderingen voor het omzetten van afgelegen aardgas in gebruikelijke transportbrandstoffen en smeermiddelen, waaronder, maar niet beperkt tot, benzine, dieselbrandstof, straalmotorbrandstof, smeermiddelbasisgrondstoffen en dergelijke. De eerste benadering omvat het omzetten van aardgas in synthesesgas door middel van partiële oxidatie, gevolgd door een Fischer-Tropsch-proces, en het verder raffineren van de verkregen Fischer-Tropsch-producten. De tweede benadering omvat het omzetten van aardgas in synthesesgas door middel van partiële oxidatie, gevolgd door methanol-synthese, waarbij de gesynthetiseerde methanol vervolgens wordt omgezet in in hoge mate aromatische benzine door middel van een Methanol-In-Benzine (MTG) proces. Bij beide benaderingen wordt synthesesgas als tussenproduct gebruikt. Hoewel er andere benaderingen bestaan voor het toepassen van aardgas op afgelegen lokaties worden met dergelijke benaderingen geen gebruikelijke transportbrandstoffen en smeermiddelen geproduceerd, maar

worden er in plaats daarvan andere aardolieproducten, waaronder, maar niet beperkt tot, vloeibaar gemaakt aardgas (LPG) en omgezette methanol, geproduceerd.

- [0004] De Fischer-Tropsch- en MTG-processen hebben beide voordelen en nadelen. Het Fischer-Tropsch-proces heeft bijvoorbeeld het voordeel dat producten
 5 worden gevormd die in hoge mate paraffinisch zijn. In hoge mate paraffinische producten worden gewenst omdat deze uitstekende verbrandings- en smeereigenschappen vertonen. Ongelukkigerwijs is een nadeel van het Fischer-Tropsch-proces dat bij het Fischer-Tropsch-proces betrekkelijk grote hoeveelheden CO₂ vrijkomen tijdens de omzetting van aardgasvoorraden in verkoopbare producten.
- 10 Een voordeel van het MTG-proces is dat met het MTG-proces in hoge mate aromatische benzine en LPG-fracties (b.v. propaan en butaan) worden geproduceerd. Hoewel de in hoge mate aromatische benzine die wordt geproduceerd met het MTG-proces in het algemeen echter geschikt is voor toepassing in gebruikelijke benzinemotoren kan de in hoge mate aromatische MTG-benzine dureer en andere
 15 polymethyl-aromaten met hoge kristallisatietemperaturen vormen, welke bij bewaren vaste stoffen vormen. Daarnaast is het MTG-proces duurder dan het Fischer-Tropsch-proces en kunnen de producten die worden geproduceerd met het MTG-proces niet worden gebruikt voor smeermiddelen, brandstof voor dieselmotoren of brandstof voor straalmotoren.
- 20 [0005] Katalysatoren en omstandigheden voor het uitvoeren van Fischer-Tropsch-reacties zijn bekend bij de deskundige en worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A1-0921184, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Een schema van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces wordt getoond in figuur 1. In figuur 1 wordt een aardgas-voedingsstroom 11, die CH₄ en CO₂ omvat,
 25 toegevoerd aan een eerste scheider 12, waarin een hoeveelheid CO₂ wordt verwijderd in een afvoerstroom 13. Een aardgas-voedingsstroom 14, die CH₄ en CO₂ omvat, verlaat de eerste scheider 12 en wordt gemengd met een stroom 15 van O₂ en H₂O. De voedingsstroom 14 wordt vervolgens toegevoerd aan een reactor 16 voor de vorming van synthesesgas. Een synthesesgasstroom 17, die CO, H₂ en CO₂ omvat, verlaat de
 30 reactor 16 voor de vorming van synthesesgas en wordt toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor 18. Een Fischer-Tropsch-productstroom 19 verlaat de Fischer-Tropsch-reactor 18 en wordt toegevoerd aan een tweede scheider 20. De tweede scheider 20 scheidt de Fischer-Tropsch-productstroom 19 in een koolwaterstof-

productstroom 21 en een stroom 22 met gas dat niet heeft gereageerd, welke CO, H₂ en CO₂ dat niet heeft gereageerd omvat. De stroom 22 met gas dat niet heeft gereageerd wordt ofwel teruggevoerd in een recirculatiestroom 24 die wordt gemengd met de synthesesgasstroom 17 voordat de synthesesgasstroom wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor 18, ofwel verlaat het proces in een afvoerstroom 23, waar de gas-
 5 die niet hebben gereageerd als brandstof worden gebruikt.

[0006] Het Fischer-Tropsch-proces kan worden begrepen door het onderzoeken van de stoichiometrie van de reactie die plaatsvindt tijdens een Fischer-Tropsch-proces. Tijdens de Fischer-Tropsch-verwerking wordt bijvoorbeeld synthesesgas (d.w.z. een
 10 mengsel dat koolmonoxide en waterstof omvat) gevormd, gewoonlijk via ten minste een van drie basisreacties. Gebruikelijke Fischer-Tropsch-reactieproducten omvatten paraffinen en alkenen, in het algemeen weergegeven met de formule nCH₂. Terwijl deze formule nauwkeurig monoalkeenproducten definieert, definieert deze slechts bij benadering C₅⁺ paraffine-producten. De waarde van n (d.w.z. het gemiddelde
 15 koolstofgetal van het product) wordt bepaald door de reactie-omstandigheden, waaronder, maar niet beperkt tot, de temperatuur, de druk, de ruimtesnelheid, het soort katalysator en de samenstelling van het synthesesgas. De gewenste netto stoichiometrie van het synthesesgas voor een Fischer-Tropsch-reactie is onafhankelijk van het gemiddelde koolstofgetal (n) van het product en bedraagt ongeveer 2,0, zoals bepaald
 20 door de volgende reactievergelijking:



waarbij nCH₂ gebruikelijke Fischer-Tropsch-reactieproducten, zoals bijvoorbeeld
 25 alkenen en paraffinen, voorstelt.

[0007] De drie algemene reacties waarmee synthesesgas uit methaan wordt geproduceerd zijn als volgt:

stoomreformer van methaan: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$;

droog reformeren, of reactie tussen CO₂ en methaan: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; en

30 partiële oxidatie onder toepassing van zuurstof: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$.

[0008] Hoewel de bovenstaande algemene reacties de basisreacties zijn die worden gebruikt voor het produceren van synthesesgas is de verhouding van waterstof tot koolmonoxide die wordt geproduceerd door de bovenstaande reacties niet altijd

geschikt voor de gewenste Fischer-Tropsch-omzettingsverhouding van 2,0. (In de onderhavige aanvraag zijn alle verhoudingen, tenzij anders vermeld, molverhoudingen.) In bijvoorbeeld de stoomreformeringsreactie is de resulterende verhouding van waterstof tot koolmonoxide 3,0, hetgeen hoger is dan de gewenste verhouding van waterstof tot koolmonoxide van 2,0 voor een Fischer-Tropsch-omzetting. Op overeenkomstige wijze is, bij de droge reformeringsreactie, de resulterende verhouding van waterstof tot koolmonoxide 1,0, hetgeen lager is dan de gewenste verhouding van waterstof tot koolmonoxide van 2,0 voor een Fischer-Tropsch-omzetting. Naast het feit dat deze een verhouding van waterstof tot koolmonoxide vertoont die lager is dan de gewenste verhouding voor een Fischer-Tropsch-omzetting heeft de bovenstaande droge reformeringsreactie ook te lijden van problemen die zijn geassocieerd met een snelle koolstofafzetting. Omdat de bovenstaande partiële oxidatiereactie een verhouding van waterstof tot koolmonoxide van 2,0 verschaft is de partiële oxidatiereactie tenslotte de reactie die de voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen.

[0009] In de commerciële praktijk kan met een hoeveelheid stoom die wordt toegevoerd aan een partiële oxidatie-reformeerinrichting de vorming van koolstof worden geregeld. Op overeenkomstige wijze kunnen bepaalde hoeveelheden CO_2 worden getolereerd in de voeding. Dus zelfs hoewel partiële oxidatie de reactie is die de voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen kunnen alle bovenstaande reacties, in enige mate, voorkomen in een oxidatie-reformeerinrichting.

[0010] Het is ook belangrijk dat een gasvormige voeding met een laag zwavelgehalte wordt verschaft voor de partiële oxidatie-reformeerinrichting. Dit kan gewoonlijk worden gedaan met behulp van een adsorptie- of absorptieproces of een combinatie daarvan. Geschikte adsorptiemiddelen omvatten bijvoorbeeld water, aminen, basische verbindingen, combinaties daarvan en dergelijke. Geschikte adsorptiemiddelen omvatten bijvoorbeeld ZnO , Cu , Ni , combinaties daarvan en dergelijke. ZnO is een adsorptiemiddel dat de voorkeur heeft omdat dit selectief zwavelspecies verwijdert zonder dat CO_2 wordt verwijderd.

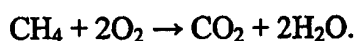
[0011] Tijdens de partiële oxidatie wordt CO_2 gevormd omdat de reactie niet perfect selectief is. Dat wil zeggen dat een hoeveelheid van de methaan in de reactie reageert met zuurstof en door volledige verbranding CO_2 vormt. De reactie van

methaan met zuurstof waarbij CO₂ wordt gevormd wordt in het algemeen weergegeven door de volgende reacties



5

en



- 10 [0012] Verder kan stoom die wordt toegevoegd aan de reformeerinrichting om de kooksvorming te bestrijden of stoom die wordt geproduceerd tijdens de Fischer-Tropsch-reactie reageren met CO waarbij CO₂ wordt gevormd in een water-gas-verschuivingsreactie die wordt weergegeven met de volgende algemene reactie:



- [0013] Er wordt dus onvermijdelijk een significante hoeveelheid CO₂ gevormd tijdens de omzetting van methaan in transportbrandstoffen en smeermiddelen volgens het Fischer-Tropsch-proces. Het CO₂ die wordt geproduceerd tijdens het Fischer-Tropsch-proces verlaat het Fischer-Tropsch-proces in een staartgas dat de Fischer-Tropsch-eenheid verlaat. Staartgassen die een Fischer-Tropsch-proces verlaten omvatten alle gassen die onverbruikt blijven door het Fischer-Tropsch-proces.

- 20 [0014] De bovenstaande vergelijkingen vertegenwoordigen algemene stoichiometrische vergelijkingen; ze weerspiegelen geen optimale samenstelling van het synthesesegas voor de kinetiek of selectiviteit van een Fischer-Tropsch-reactie. Verder worden, afhankelijk van de aard van de Fischer-Tropsch-katalysator, verhoudingen van synthesesegas anders dan 2,0, gewoonlijk lager dan 2,0, gebruikt voor het bereiden van de voeding naar een Fischer-Tropsch-eenheid. Omdat Fischer-Tropsch-eenheden gewoonlijk echter producten produceren die een verhouding van
- 30 waterstof tot koolmonoxide van ongeveer 2,0 vertonen wordt het beperkende reagens, gewoonlijk H₂, het eerste verbruikt. Het extra reagens, gewoonlijk CO, wordt vervolgens voor verdere omzetting teruggevoerd naar de Fischer-Tropsch-eenheid. Synthesegassamenstellingen met verhoudingen van waterstof tot koolmonoxide anders

dan 2,0 worden gewoonlijk gegenereerd door het terugvoeren van niet gebruikte reagentia.

- [0015] Omdat CO_2 in de aardgasvoeding de neiging bezit om te reageren in een droge reformeringsreactie, die het nadeel heeft dat synthesegas met een laag waterstofgehalte en koolstofafzettingen worden gevormd, kan slechts een beperkte hoeveelheid CO_2 worden getolereerd in het synthesegas. Gewoonlijk moet de hoeveelheid CO_2 in het synthesegas worden beperkt tot enkele procenten, bij voorkeur ongeveer 5 mol% of minder. In gevallen dat het synthesegas meer dan 5 mol% omvat moet de overmaat CO_2 worden verwijderd uit het synthesegas en worden vernietigd.
- 10 Geschikte werkwijzen voor de verwijdering van CO_2 omvatten, maar zijn niet beperkt tot, spuien, injectie in een ondergronds reservoir, omzetting in vaste carbonaten of injectie in een hoeveelheid water. Ongelukkigerwijze heeft elk van deze werkwijzen nadelen. Ten eerste is spuien ongewenst omdat hierdoor de broeikasgasemissies van een installatie toenemen. Hoewel door injectie in een ondergronds reservoir en
- 15 omzetting in vaste carbonaten extra broeikasgasemissies worden vermeden zijn deze werkwijzen uitermate duur. Tenslotte is de injectie van CO_2 in een hoeveelheid water, onder toepassing van gebruikelijke werkwijzen waarbij CO_2 bij vrijwel atmosferische druk wordt gewonnen, zowel duur als onbewezen.
- [0016] Als gevolg daarvan is er dringend behoefte aan een werkwijze waarmee
- 20 CO_2 -rijk aardgas kan worden omgezet in vloeibare brandstoffen terwijl goedkoop de hoeveelheid CO_2 in het CO_2 -rijke aardgas wordt verminderd.

Samenvatting van de uitvinding

- 25 [0017] De onderhavige uitvinding voldoet aan de bovenstaande doelen doordat een werkwijze wordt verschaft waarmee niet alleen aardgas wordt omgezet in vloeibare brandstoffen, maar ook de CO_2 -niveaus in het aardgas dat wordt omgezet worden verminderd.
- [0018] Meer in het bijzonder omvat een werkwijze volgens de onderhavige
- 30 uitvinding voor het omzetten van CO_2 -rijk aardgas in vloeibare brandstof het toevoeren van een CO_2 -rijke aardgasvoedingsstroom aan een reactor voor de vorming van synthesegas en vervolgens het vormen van synthesegas. Ten minste een gedeelte van het synthesegas wordt vervolgens toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor. Er

- wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd waarbij een Fischer-Tropsch-product wordt gevormd. Nafta wordt afgescheiden van het Fischer-Tropsch-product en toegevoerd aan een reformeerinrichting voor nafta. Er wordt een waterstof-bijproduct gevormd door het reformeren van de nafta voor het verkrijgen van een C₆-C₁₀ product
- 5 met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0. Ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct wordt teruggevoerd en gemengd met de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom. Het waterstof-bijproduct mengt zodanig met de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom, dat ten minste een gedeelte van het CO₂ dat aanwezig is in de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom wordt omgezet in extra CO door
- 10 een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie, zodat het synthesegas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO₂ bevat die lager is dan een volumehoeveelheid CO₂ die aanwezig is in de voedingsstroom vóór het mengen met het waterstof-bijproduct. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor omgezet in koolwaterstoffen.
- 15 [0019] De onderhavige uitvinding verschaft tevens een werkwijze voor het toepassen van het CO₂ in aardgas voor het bereiden van koolwaterstoffen. Een dergelijke werkwijze, volgens de onderhavige uitvinding, omvat het reformeren van Fischer-Tropsch-nafta voor het verkrijgen van een C₆-C₁₀ product en een waterstof-bijproduct. De werkwijze omvat verder het laten reageren van het waterstof-bijproduct
- 20 met het CO₂ in aardgas zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie plaatsvindt, waarbij het CO₂ wordt omgezet in extra CO. Het CO wordt vervolgens in een Fischer-Tropsch-reactor in koolwaterstoffen omgezet. Het heeft zeer de voorkeur dat de werkwijze is geïntegreerd, zodat het aardgas dat het CO₂ bevat wordt gebruikt voor het vormen van synthesegas, waaruit de Fischer-Tropsch-nafta wordt bereid. Deze
- 25 werkwijze verlaagt daarbij de hoeveelheid CO₂ in het aardgas terwijl tevens gebruik wordt gemaakt van het in het algemeen inerte CO₂ voor het verkrijgen van een waardevol product, alles bij voorkeur in een geïntegreerde werkwijze.
- [0020] Dus in het algemeen verlaagt de onderhavige uitvinding de CO₂-niveaus in CO₂-rijk aardgas, waaronder aardgas dat wordt omgezet in vloeibare brandstof, door
- 30 het omzetten van ten minste een gedeelte van het CO₂ die aanwezig is in aardgas in extra CO met een erop volgende omzetting van het extra CO in koolwaterstoffen. De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding verlaagt de CO₂-niveaus in aardgas door het laten reageren van waterstof-bijproduct, dat wordt gevormd tijdens het reformeren

van Fischer-Tropsch-nafta, met CO₂ in een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie voor het omzetten van CO₂ in extra CO en vervolgens het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in een Fischer-Tropsch-reactor. Dus een voordeel van de onderhavige uitvinding is dat hiermee wordt voorkomen dat synthesesegassen met een laag
 5 waterstofgehalte en koolstofafzettingen worden geproduceerd, die vaak afkomstig zijn van het droog reformeren van de overmaat CO₂ die aanwezig is in aardgas, zonder dat men dure, ineffectieve of voor het milieu gevaarlijke CO₂-verwijderingstechnieken toe dient te passen.

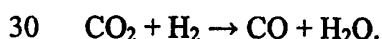
10 Korte beschrijving van de figuren van de tekening

[0021] Figuur 1 is een schematisch aanzicht van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces.

[0022] Figuur 2 is een schematisch aanzicht van een voorkeursuitvoeringsvorm
 15 van een Fischer-Tropsch-proces volgens de onderhavige uitvinding.

Gedetailleerde beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvormen

[0023] In de onderhavige uitvinding wordt ten minste een gedeelte van de CO₂ die
 20 aanwezig is in een CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom omgezet in extra CO, dat vervolgens wordt omgezet in extra koolwaterstoffen. Zoals gebruikt in de onderhavige aanvraag heeft de uitdrukking "CO₂-rijk" betrekking op een gas dat ten minste ongeveer 1 molprocent CO₂, bij voorkeur ten minste 2 molprocent CO₂, met meer voorkeur ten minste ongeveer 5 molprocent CO₂ en met de meeste voorkeur ten minste
 25 ongeveer 10 molprocent CO₂ omvat. De omzetting van CO₂ in extra CO vereist een extra waterstofbron zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie kan plaatsvinden. Een geschikte omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie, volgens de onderhavige uitvinding, wordt weergegeven door de volgende algemene reactie:



[0024] De waterstof voor de bovenstaande water-gas-verschuivingsreactie kan bijvoorbeeld worden gevormd door het omzetten van ten minste een gedeelte van een

C_5^+ Fischer-Tropsch-product in aromaten, waarbij waterstof-bijproduct wordt gevormd. Een gebruikelijke C_8 -paraffine-reactie die demonstreert hoe waterstof-bijproduct kan worden gevormd door het omzetten van een Fischer-Tropsch-product in aromaten is als volgt:

5



- [0025] Werkwijzen voor het omzetten van paraffine-rijke stromen in aromaten zijn bekend uit de stand der techniek. Gewoonlijk worden dergelijke omzettingsprocessen aangeduid als "nafta-reformeringsprocessen" en worden deze verdeeld in twee klassen. De eerste klasse van nafta-reformeringsprocessen wordt aangeduid als gebruikelijke reformeringsprocessen waarbij een katalysator wordt toegepast die ten minste Pt, aluminiumoxide, een halogeen (gewoonlijk Cl), Re, Ir, combinaties daarvan en dergelijke omvat. De katalysator in gebruikelijke reformeringsprocessen wordt gewoonlijk blootgesteld aan zwavel voordat deze wordt toegepast bij de reactie. De deskundige stelt gebruikelijke reformeringskatalysatoren gewoonlijk bloot aan zwavel voordat deze worden toegepast in een reformeringsreactie teneinde een in hoge mate selectieve omzetting van C_8 - tot C_{10} -paraffinen in aromaten te verkrijgen. De tweede klasse van nafta-reformeringsprocessen wordt aangeduid als "niet-zure zeolietische reformeringsprocessen", zoals bijvoorbeeld AROMAX® reformeringsprocessen. Bij niet-zure zeolietische reformeringsprocessen wordt een katalysator gebruikt die ten minste Pt, een niet-zure zeoliet, gewoonlijk een zeoliet van het L-type, K, Ba, combinaties daarvan en dergelijke omvat. In het algemeen worden niet-zure zeolietische reformeringskatalysatoren voor de toepassing niet blootgesteld aan zwavel. Daarnaast zijn niet-zure zeolietische reformeringskatalysatoren in hoge mate selectief voor de omzetting van hexaan en heptaan in aromaten.

- [0026] Bij de onderhavige uitvinding kan een van de bovenstaande of kunnen beide bovenstaande nafta-reformeringsprocessen worden toegepast. Aromatische producten die zijn geproduceerd met de bovenstaande reformeringsprocessen kunnen bij verscheidene toepassingen worden toegepast. Geschikte toepassingen voor dergelijke aromatische producten omvatten, maar zijn niet beperkt tot, mengcomponenten met een hoog octaangetal voor benzine, benzeen voor toepassing als chemicalie, in het bijzonder voor de productie van cyclohexaan, ethylbenzeen en/of

cumeen, toluen voor toepassing als chemicalie en xyleen voor toepassing als chemicalie, in het bijzonder voor de productie van paraxyleen. In een afzonderlijke uitvoeringsvorm kan de waterstof ook worden verschaft uit andere bronnen teneinde de waterstof die wordt gevormd tijdens het reformeren van nafta aan te vullen of te vervangen.

[0027] De verwijdering van waterstof uit Fischer-Tropsch-producten zorgt ervoor dat het netto via Fischer-Tropsch verkregen C_5^+ product een lagere stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof vertoont. Dat wil zeggen dat zelfs hoewel de aanvankelijke verhouding van waterstof tot koolstof van het vrije synthesesgas ongeveer 2,0 is, na de omzetting van een gedeelte van het Fischer-Tropsch-product in aromaten de stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof van het C_5^+ product afneemt tot een waarde lager dan ongeveer 2,0, bij voorkeur lager dan ongeveer 1,95 en met de meeste voorkeur lager dan ongeveer 1,90. Verder bevat de C_6 - C_{10} stroom in het algemeen een kleinere hoeveelheid waterstof dan zwaardere productstromen. Dit is voordelig omdat het de grootste voorkeur heeft om aromaten uit een C_6 - C_{10} gedeelte van het product te bereiden. Bij voorkeur vertoont het C_6 - C_{10} gedeelte van het C_5^+ koolwaterstofproduct een lagere verhouding van waterstof tot koolstof dan de verhouding van waterstof tot koolstof van het C_{10}^+ gedeelte van het product. In uitvoeringsvormen vertoont het C_6 - C_{10} gedeelte van het C_5^+ koolwaterstofproduct een molverhouding van waterstof tot koolstof welke bij voorkeur ongeveer 0,1 eenheden lager, met meer voorkeur ongeveer 0,2 eenheden lager en met de meeste voorkeur ongeveer 0,25 eenheden lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van het C_{10}^+ gedeelte van het product. Ten minste een gedeelte van de waterstof uit de vorming van aromaten wordt gebruikt om te reageren met ten minste een gedeelte van het CO_2 dat aanwezig is in de CO_2 -rijke aardgasvoedingsstroom. De afscheiding van CO_2 uit andere gassen is bekend in de industrie en kan tot stand worden gebracht met behulp van ieder adsorptiemiddel of absorptiemiddel dat gewoonlijk wordt gebruikt voor het selectief afscheiden van CO_2 . Meestal worden basische vloeibare aminen gebruikt voor het afscheiden van CO_2 van andere gassen, maar waterige oplossingen van alkalimetalen met weinig of geen aminen kunnen worden gebruikt als de toepassing van aminen ongewenst is.

[0028] Het CO_2 in de CO_2 -rijke aardgasvoedingsstroom kan worden omgezet in extra CO door het laten reageren van de aardgasvoedingsstroom met waterstof-

bijproduct zodat het synthesesegas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO_2 bevat die lager is dan een volumehoeveelheid CO_2 die aanwezig is in de voedingsstroom vóór de reactie met het waterstof-bijproduct. De aardgasvoeding kan ofwel in een afzonderlijke reactor voor het toevoeren aan de reactor voor de vorming van synthesesegas met waterstof-bijproduct reageren, of zowel
 5 het waterstof-bijproduct als de aardgasvoeding kunnen worden toegevoerd aan de synthesesegasreactor. Dit laatste heeft meer voorkeur omdat het minder duur is dan het laten reageren in een afzonderlijke reactor. Het synthesesegas, dat wordt gevormd uit het CO_2 -rijke aardgas na reactie met het waterstof-bijproduct, bevat bij voorkeur ongeveer
 10 5 mol% of minder CO_2 .

[0029] Waterstof dat wordt geproduceerd in het nafta-reformeringsproces bevat vaak significante hoeveelheden C_2+ koolwaterstoffen. Deze kunnen kooksvorming in de methaan-reformeringsreactor veroorzaken, zodat het de voorkeur heeft om de waterstof uit de nafta-reformeringsreactor in een pre-reformeerinrichting voor de
 15 hoofd-nafta-reformeerinrichting te verwerken. Op overeenkomstige wijze geldt dat als er significante C_2+ koolwaterstoffen in de methaanvoeding naar de reformeerinrichting zijn, deze ook in een pre-reformeerinrichting verwerkt dient te worden. Het doel van de pre-reformeerinrichting is het omzetten van C_2+ koolwaterstoffen in syngas, methaan en water en daarbij de kooksvorming te vermijden die anderzijds zou optreden. Een
 20 gebruikelijk pre-reformeringsproces wordt bijvoorbeeld in US 6114400 beschreven, waarvan de gehele beschrijving voor alle doeleinden hierin als ingelast dient te worden beschouwd. Stapsgewijze stoom-methaan-reformeringsprocessen waarbij een pre-reformeerinrichting worden toegepast omvatten gewoonlijk een adiabatische pre-reformeringsreactor die een zeer actieve nikkel-katalysator bevat, voor het reformeren
 25 van zwaardere koolwaterstoffen in de voeding (en een gedeelte van het methaan, indien aanwezig) voor het verkrijgen van een mengsel van methaan, waterstof, koolmonoxide, kooldioxide en stoom. Dit pre-reformeringsproduct wordt vervolgens verder verwerkt in een reformeerinrichting, waarbij een ruw synthesesegasproduct wordt geproduceerd.

[0030] Een ander type stapsgewijs reformeringsproces maakt gebruik van een met
 30 gas verhitte reformeerinrichting (GHR), gevolgd door een autothermische reformeerinrichting. De GHR is een soort van warmteuitwisselaar-reformeerinrichting waarbij het hete ruwe synthesesegas van de autothermische reformeerinrichting de warmte levert voor de eerste reformeringsstap in de GHR.

[0031] De stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof van de verkregen producten kan worden bepaald volgens een aantal werkwijzen, waaronder, maar niet beperkt tot, chemische analyse zoals Carlo-Erba-verbranding, Orsat-chemische analyse, gaschromatografie voor het identificeren van afzonderlijke species, eenvoudige gasdichtheid en NMR-spectroscopie, combinaties daarvan en dergelijke. In het algemeen heeft eenvoudige chemische analyse de voorkeur teneinde de kosten te verlagen en een nauwkeurige analyse te verschaffen.

[0032] De productstromen in de onderhavige uitvinding zijn via Fischer-Tropsch verkregen producten die in het algemeen in de trajecten van C_1 - C_5 , nafta en C_{10}^+ liggen, waarbij elk van de algemene trajecten meer dan een productstroom kan omvatten. Bijvoorbeeld kan iedere productstroom een mengsel zijn, zoals een synthetisch ruw mengsel, of het kan afzonderlijke stromen zijn, zoals LPG (C_3 en C_4), condensaten (C_5 en C_6), mengcomponenten met een hoog octaangetal (C_6 - C_{10} aromaten bevattende stromen), straalmotorbrandstof, dieselbrandstof, andere destillaatbrandstoffen en smeermiddel-menggrondstoffen of voedingen voor smeermiddel-menggrondstoffen. Gewenste stoichiometrische verhoudingen die worden gespecificeerd in de onderhavige uitvinding hebben betrekking op de netto productanalyse. Het C_6 - C_{10} nafta-product kan verder worden beschreven als "aromaten bevattend", hetgeen betekent dat het gehalte aan aromaten ten minste ongeveer 2 gew.%, bij voorkeur ten minste ongeveer 10 gew.% en met de meeste voorkeur ten minste ongeveer 25 gew.% bedraagt, waarbij de analyse is uitgevoerd door middel van GC of GC-MS.

[0033] Daarnaast kan het waterstof-bijproduct dat wordt gegenereerd tijdens het reformeren van nafta ook worden gebruikt voor andere processen, zoals het aan een hydrobehandeling onderwerpen van een gedeelte van het C_5^+ product voor het verwijderen van alkenen, oxygeneringsproducten en andere sporenhoeveelheden heteroatomen.

[0034] Hoewel gewonnen waterstof uit synthesesgassen is gebruikt voor doeleinden zoals hydrobehandelen en regeneratie van katalysatoren, zoals bijvoorbeeld is beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 6043288 en 6103773, heeft tot nu toe niemand waterstof gewonnen dat is gegenereerd tijdens het reformeren van nafta voor het verlagen van CO_2 -niveaus in CO_2 -rijke aardgasvoedingsstromen.

[0035] Een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt weergegeven in figuur 2. In deze uitvoeringsvorm wordt een CO_2 -rijke aardgasvoedingsstroom 11, die CH_4 en CO_2 omvat, toegevoerd aan een eerste scheider 12, waarbij een hoeveelheid CO_2 wordt verwijderd in een afvoerstroom 13. Hoewel in de uitvoeringsvorm in figuur 2 wordt weergegeven dat deze een eerste scheider 12 omvat is het ook geschikt om een vloeistof-adsorptie-inrichting (niet getoond) toe te passen, waarin een oplossing zoals water, basische aminen, combinaties daarvan en dergelijke wordt gebruikt. Naast het feit dat CO_2 wordt verwijderd, wordt in een dergelijke vloeistof-adsorptie-inrichting ook zo veel mogelijk zwavel verwijderd.

10 [0036] Een aardgasvoedingsstroom 14, die CH_4 en CO_2 omvat, verlaat de eerste scheider 12 en wordt gemengd met een stroom 15 van O_2 en H_2O . De voedingsstroom 14 wordt vervolgens toegevoerd aan een reactor 16 voor de vorming van synthesegas. Hoewel wordt weergegeven dat de aardgasvoedingsstroom 14 voor het toevoeren aan reactor 16 met stroom 15 wordt gemengd is het net zo geschikt dat de
15 aardgasvoedingsstroom 14 na het toevoeren aan de reactor 16 met de O_2 en H_2O bevattende stroom 15 wordt gemengd. Reactor 16 kan een pre-reformingssectie bevatten voor het omzetten van C_2+ koolwaterstoffen. Een beschrijving van een pre-reformeerinrichting en de toepassing daarvan bij het onderhavige proces wordt beschreven in de samenhangende lopende Amerikaanse aanvraag met het serienummer
20 -----, dossiernummer 05950-709, waarvan de gehele beschrijving voor alle doeleinden als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Een synthesegasstroom 17, die CO , H_2 en CO_2 omvat, verlaat de reactor 16 voor het vormen van synthesegas en wordt toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor 18. Daarnaast kan water worden verwijderd, bijvoorbeeld door condensatie onder toepassing van apparatuur die niet
25 wordt getoond.

[0037] Een Fischer-Tropsch-productstroom 19 verlaat de Fischer-Tropsch-reactor 18 en wordt toegevoerd aan een tweede scheider 20. De tweede scheider 20 scheidt de Fischer-Tropsch-productstroom 19 in een koolwaterstofproductstroom 21 en een stroom 22 met gas dat niet heeft gereageerd, welke CO , H_2 en CO_2 omvat. De tweede
30 scheider 20 wordt getoond als een afzonderlijk vat van Fischer-Tropsch-reactor 18. In een andere uitvoeringsvorm kan de scheiding van de Fischer-Tropsch-productstroom 19 ook worden uitgevoerd in Fischer-Tropsch-reactor 18, zodat de tweede scheider 20 een integraal onderdeel is van, of samenvalt met, Fischer-Tropsch-reactor 18.

Koolwaterstofproductstroom 21 is een C_1+ stroom, hetgeen erop duidt dat de stroom een traject van koolwaterstofproducten bevat. C_1 -koolwaterstoffen zijn in het algemeen aanwezig, maar zijn niet vereist. De C_5+ componenten (d.w.z. die koolwaterstoffen met koolstofgetallen van 5 en hoger) van de koolwaterstofproducten kunnen worden
 5 gescheiden in een naftastroom 28 en een $C_{10}+$ productstroom 26. De stroom 22 met gas dat niet heeft gereageerd wordt ofwel teruggevoerd in een recirculatiestroom 24 die wordt gemengd met de synthesesgasstroom 17 voordat de synthesesgasstroom wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor, ofwel verlaat het proces in een afvoerstroom 23, waarbij de gassen die niet hebben gereageerd als brandstof worden
 10 gebruikt. De koolwaterstofproductstroom 21 verlaat de tweede scheider 20 en wordt toegevoerd aan een derde scheider 25. De derde scheider 25 scheidt de koolwaterstofproductstroom 21 in een C_1-C_5 productstroom 27, waarbij het C_1-C_5 product een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0 heeft, een naftastroom 28 en een C_{10}^+ productstroom 26, waarbij het C_{10}^+ product een
 15 verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 heeft. Water dat wordt geproduceerd tijdens de Fischer-Tropsch-reactie wordt eveneens in deze scheidingsstap verwijderd.

[0038] De naftastroom 28 wordt toegevoerd aan een reformeerinrichting 29 voor nafta. Het is belangrijk om op te merken dat het zwavelgehalte van gemengd gas dat
 20 wordt toegevoerd aan de reformeerinrichting 29 ongeveer 1 ppm of minder dient te bedragen. Als zwavel dient te worden verwijderd kan dit gebeuren onder toepassing van apparatuur (niet getoond) zoals bijvoorbeeld adsorptiebedden waarbij selectieve H_2S -vloeistof-adsorptiesystemen en vaste adsorptiemiddelen, gewoonlijk onder toepassing van ZnO , worden toegepast. ZnO -adsorptie heeft de voorkeur omdat
 25 hiermee selectief zwavel kan worden verwijderd zonder dat een aanzienlijke hoeveelheid CO_2 wordt verwijderd. De reformeerinrichting 29 voor nafta reformeert de naftastroom 28, waarbij een C_6-C_{10} productstroom 30, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0 heeft, en een waterstof-bijproductstroom 31 worden gevormd. Het C_6-C_{10} product kan worden
 30 beschreven als "aromaten bevattend", hetgeen betekent dat het gehalte aan aromaten ten minste ongeveer 2 gew.%, bij voorkeur ten minste ongeveer 10 gew.% en met de meeste voorkeur ten minste ongeveer 25 gew.% bedraagt, waarbij de analyse is uitgevoerd door middel van GC of GC-MS.

[0039] De waterstof-bijproductstroom 31 wordt teruggevoerd zodat het waterstof-bijproduct reageert met CO_2 dat aanwezig is in de aardgasvoedingsstroom 14 voordat de voedingsstroom 14 wordt toegevoerd aan de reactor 16 voor de vorming van synthesesgas. Hoewel wordt weergegeven dat de waterstof-bijproductstroom 31 wordt
5 gemengd met de voedingsstroom 14 voordat deze wordt toegevoerd aan de reactor 16 voor de vorming van synthesesgas kan de waterstof-bijproductstroom 31 ook met de voedingsstroom 14 worden gemengd tijdens het toevoeren aan de vormingsreactor 16 en/of nadat de voedingsstroom 14 is toegevoerd aan de vormingsreactor 16 in plaats van, of naast het mengen met de voedingsstroom 14 voordat deze wordt toegevoerd aan
10 de reactor 16 voor de vorming van synthesesgas. De waterstof in de waterstof-bijproductstroom 31 reageert met CO_2 in de aardgasproductstroom 14 volgens een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie teneinde extra CO te bereiden, dat vervolgens wordt omgezet in extra koolwaterstoffen. Dienovereenkomstig is de volumehoeveelheid CO_2 in de synthesesgasstroom 17 die de reactor 16 voor de vorming
15 van synthesesgas verlaat aanzienlijk lager dan de volumehoeveelheid CO_2 in de aardgasvoedingsstroom 14 voor het mengen met de waterstof-bijproductstroom 13.

[0040] Hoewel de onderhavige uitvinding is beschreven met betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen is het de bedoeling dat deze aanvraag die verschillende veranderingen en substituties omvat die kunnen worden uitgevoerd door de deskundige,
20 zonder af te wijken van de geest en de omvang van de bijgevoegde conclusies.

Gewijzigde conclusies

1. Werkwijze voor het omzetten van CO_2 in aardgas in koolwaterstoffen, waarbij de werkwijze omvat:

- 5 a) het reformeren van Fischer-Tropsch-nafta voor het verkrijgen van een $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ product en een waterstof-bijproduct;
- b) het laten reageren van het waterstof-bijproduct met CO_2 in een aardgasvoedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesesgas voor het produceren van synthesesgas dat wordt gebruikt voor het verkrijgen van de Fischer-Tropsch-nafta, zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie plaatsvindt waarbij het CO_2 wordt omgezet in extra CO ; en
- 10 c) het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in een Fischer-Tropsch-reactor, zodat de volumehoeveelheid CO_2 in het synthesesgas lager is dan de volumehoeveelheid CO_2 die aanwezig is in de aardgasvoedingsstroom voor het reageren met het waterstof-bijproduct.
- 15

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hoeveelheid CO_2 wordt verminderd zodat de hoeveelheid CO_2 in het synthesesgas, verkregen uit de aardgasvoedingsstroom en gebruikt voor het verkrijgen van de Fischer-Tropsch-nafta, ongeveer 10 mol% of

20 minder bedraagt.

3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de hoeveelheid CO_2 wordt verminderd zodat de hoeveelheid CO_2 in het synthesesgas, verkregen uit de aardgasvoedingsstroom en gebruikt voor het verkrijgen van de Fischer-Tropsch-nafta,

25 ongeveer 7 mol% of minder bedraagt.

4. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1-3, waarbij de hoeveelheid CO_2 wordt verminderd zodat de hoeveelheid CO_2 in het synthesesgas, verkregen uit de aardgasvoedingsstroom en gebruikt voor het verkrijgen van de

30 Fischer-Tropsch-nafta, ongeveer 5 mol% of minder bedraagt.

5. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 1-4, waarbij het $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ product een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0 heeft.

6. Werkwijze voor het omzetten van CO₂-rijk aardgas in vloeibare brandstof, waarbij de werkwijze omvat:

- a) het toevoeren van een CO₂-rijke aardgasvoedingsgastroom aan een reactor voor de vorming van synthesegas;
- 5 b) het vormen van synthesegas in de reactor voor de vorming van synthesegas;
- c) het toevoeren van ten minste een gedeelte van het synthesegas aan een Fischer-Tropsch-reactor;
- d) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesegas en het vormen van een Fischer-Tropsch-product dat C₅+ componenten omvat;
- 10 e) het afscheiden van nafta uit het Fischer-Tropsch-product en het winnen van een C₁₀+ product;
- f) het toevoeren van de nafta aan een reformeerinrichting voor nafta;
- g) het vormen van een waterstof-bijproduct door het reformeren van de nafta voor het verkrijgen van een C₆-C₁₀ product met een verhouding van waterstof tot koolstof van
- 15 minder dan ongeveer 2,0;
- h) het terugvoeren van ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct en het mengen van het waterstof-bijproduct met de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom, waarbij ten minste een gedeelte van het CO₂ dat aanwezig is in de CO₂-rijke aardgasvoedingsstroom wordt omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gas-
- 20 verschuivingsreactie, zodat het synthesegas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO₂ bevat die lager is dan een volumehoeveelheid CO₂ die aanwezig is in de voedingsstroom voor het mengen met het waterstof-bijproduct; en
- i) het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.

25 7. Werkwijze volgens conclusie 6, die verder het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in ten minste gassen die niet hebben gereageerd, die CO, H₂ en CO₂ omvatten, nafta en een C₁₀⁺ product, waarbij het C₁₀⁺ product een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 heeft, omvat.

30 8. Werkwijze volgens conclusie 7, die verder het terugvoeren van ten minste een gedeelte van de gassen die niet hebben gereageerd omvat, zodat de gassen die niet hebben gereageerd worden gemengd met het synthesegas voordat het synthesegas wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor.

9. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 6-8, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof heeft die lager is dan ongeveer 1,95.
- 5 10. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 6-9, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof heeft die lager is dan ongeveer 1,90.
- 10 11. Werkwijze volgens een van de voorgaande conclusies 6-10, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof heeft die lager is dan die van het C_{10}^+ product.
- 15 12. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een verhouding van waterstof tot koolstof lager dan ongeveer 2,0, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de voorgaande conclusies 6-11.
13. Via Fischer-Tropsch verkregen product volgens conclusie 12, met een verhouding van waterstof tot koolstof lager dan ongeveer 1,95.
- 20 14. Via Fischer-Tropsch verkregen product volgens conclusie 12 of 13, met een verhouding van waterstof tot koolstof lager dan ongeveer 1,90.
- 25 15. Via Fischer-Tropsch verkregen product dat een C_6-C_{10} product en een C_{10}^+ product omvat, waarbij het C_6-C_{10} product een lagere verhouding van waterstof tot koolstof heeft dan de verhouding van waterstof tot koolstof van het C_{10}^+ product, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de voorgaande conclusies 6-11.
- 30 16. Via Fischer-Tropsch verkregen product volgens conclusie 15, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof heeft die ten minste ongeveer 0,1 eenheden lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van het C_{10}^+ product.
17. Via Fischer-Tropsch verkregen product volgens conclusie 15 of 16, waarbij het C_6-C_{10} product een verhouding van waterstof tot koolstof heeft die ten minste

ongeveer 0,25 eenheden lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van het C_{10}^+ product.

18. Werkwijze voor het omzetten van aardgas in vloeibare brandstof, waarbij de werkwijze omvat:
- a) het toevoeren van een aardgasvoedingsstroom die CO_2 en CH_4 omvat aan een reactor voor de vorming van synthesegas;
 - b) het vormen van synthesegas dat CO , H_2 en CO_2 omvat in de reactor voor de vorming van synthesegas;
 - 10 c) het toevoeren van het synthesegas aan een Fischer-Tropsch-reactor;
 - d) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesegas voor het produceren van een Fischer-Tropsch-product;
 - e) het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in CO , H_2 en CO_2 dat niet heeft gereageerd, een C_1-C_5 product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0, nafta en een C_{10}^+ product, waarbij het C_{10}^+ product een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 heeft;
 - 15 f) het reformeren van de nafta voor het vormen van een waterstof-bijproduct en een C_6-C_{10} product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0; en
 - 20 g) het mengen van het waterstof-bijproduct met de aardgasvoedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van het CO_2 dat aanwezig is in de aardgasvoedingsstroom wordt omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie, zodat het synthesegas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO_2 bevat die lager is dan de volumehoeveelheid CO_2 die aanwezig is in de
 - 25 aardgasvoedingsstroom voordat deze wordt gemengd met het waterstof-bijproduct; en
 - h) het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.

19. Werkwijze voor het omzetten van CO_2 in aardgas in koolwaterstoffen, waarbij de werkwijze omvat:
- 30 a) het vormen van een waterstof-bijproduct door het reformeren van een Fischer-Tropsch-nafta onder toepassing van ten minste een gebruikelijke nafta-reformeringsreactie of een niet-zure zeolietische reformeringsreactie voor het

verkrijgen van een C_6 - C_{10} product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0;

- b) het laten reageren van het waterstof-bijproduct met CO_2 in een aardgasvoedingsstroom die wordt gebruikt voor het verkrijgen van synthesesgas dat wordt gebruikt voor het verkrijgen van de Fischer-Tropsch-nafta, zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie plaatsvindt waarbij het CO_2 wordt omgezet in extra CO; en
- c) het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in een Fischer-Tropsch-reactor, zodat de volumehoeveelheid CO_2 in het synthesesgas dat wordt gebruikt voor het verkrijgen van de Fischer-Tropsch-nafta lager is dan de volumehoeveelheid CO_2 in de aardgasvoedingsstroom voor de reactie met het waterstof-bijproduct.

20. Werkwijze voor het verminderen van de hoeveelheid CO_2 die aanwezig is in een aardgasvoedingsstroom, waarbij de werkwijze omvat:

- a) het toevoeren van een aardgasvoedingsstroom die CH_4 en CO_2 omvat aan een reactor voor de vorming van synthesesgas;
- b) het vormen van synthesesgas dat CO, H_2 en CO_2 omvat in de reactor voor de vorming van synthesesgas;
- c) het toevoeren van ten minste een gedeelte van het synthesesgas aan een Fischer-Tropsch-reactor;
- d) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesesgas voor het verkrijgen van een Fischer-Tropsch-product;
- e) het toevoeren van het Fischer-Tropsch-product aan een eerste scheider en het afscheiden van gassen die niet hebben gereageerd, die CO, H_2 en CO_2 omvatten, en koolwaterstofproducten van het Fischer-Tropsch-product;
- f) het toevoeren van ten minste een gedeelte van de gassen die niet hebben gereageerd aan het synthesesgas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor;
- g) het scheiden van de koolwaterstofproducten van de Fischer-Tropsch-reactor in een C_1 - C_5 product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0, nafta en een C_{10}^+ product, waarbij het C_{10}^+ product een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 heeft;
- h) het toevoeren van de nafta aan een reformeerinrichting voor nafta;

- i) het vormen van een waterstof-bijproduct door het reformeren van de nafta in de reformeerinrichting voor het produceren van een C₆-C₁₀ product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0; en
- j) het terugvoeren van het waterstof-bijproduct zodat het waterstof-bijproduct mengt met de aardgasvoedingsstroom zodat het waterstof-bijproduct reageert met ten minste een gedeelte van het CO₂ dat aanwezig is in de voedingsstroom zodat het CO₂ wordt omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie zodat het synthesegas dat wordt verkregen uit de voedingsstroom een volumehoeveelheid CO₂ bevat die lager is dan de volumehoeveelheid CO₂ die aanwezig is in de voedingsstroom voor het mengen met het waterstof-bijproduct; en
- k) het omzetten van het extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.

21. Werkwijze voor de toepassing van CO₂ in aardgas voor het bereiden van koolwaterstoffen, waarbij de werkwijze omvat:

- a) het reformeren van Fischer-Tropsch-nafta onder toepassing van ten minste een gebruikelijke nafta-reformeringsreactie of een niet-zure zeolietische reformeringsreactie voor het verkrijgen van een C₆-C₁₀ product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0 en een waterstof-bijproduct; en
- b) het laten reageren van het waterstof-bijproduct met CO₂ in aardgas zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie plaatsvindt, waarbij het CO₂ wordt omgezet in CO; en
- c) het omzetten van het CO in koolwaterstoffen in een Fischer-Tropsch-reactor.

22. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de Fischer-Tropsch-nafta wordt verkregen uit synthesegas dat is verkregen uit het aardgas.

23. Werkwijze volgens conclusie 22, waarbij de volumehoeveelheid CO₂ in het synthesegas dat wordt gebruikt voor het produceren van de Fischer-Tropsch-nafta lager is dan de volumehoeveelheid CO₂ die aanwezig is in het aardgas voor de reactie met het waterstof-bijproduct.

XXXXX

Fig 1

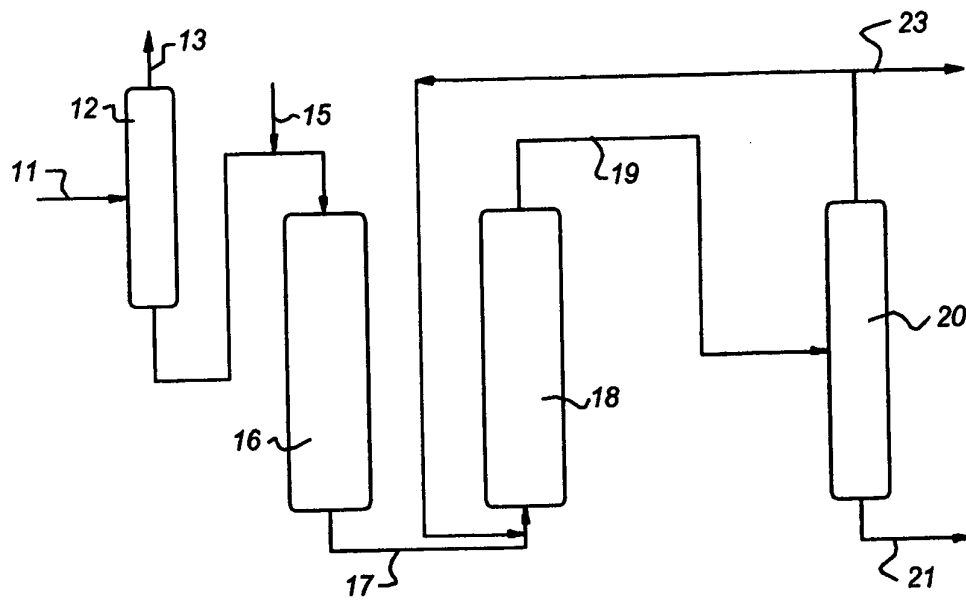
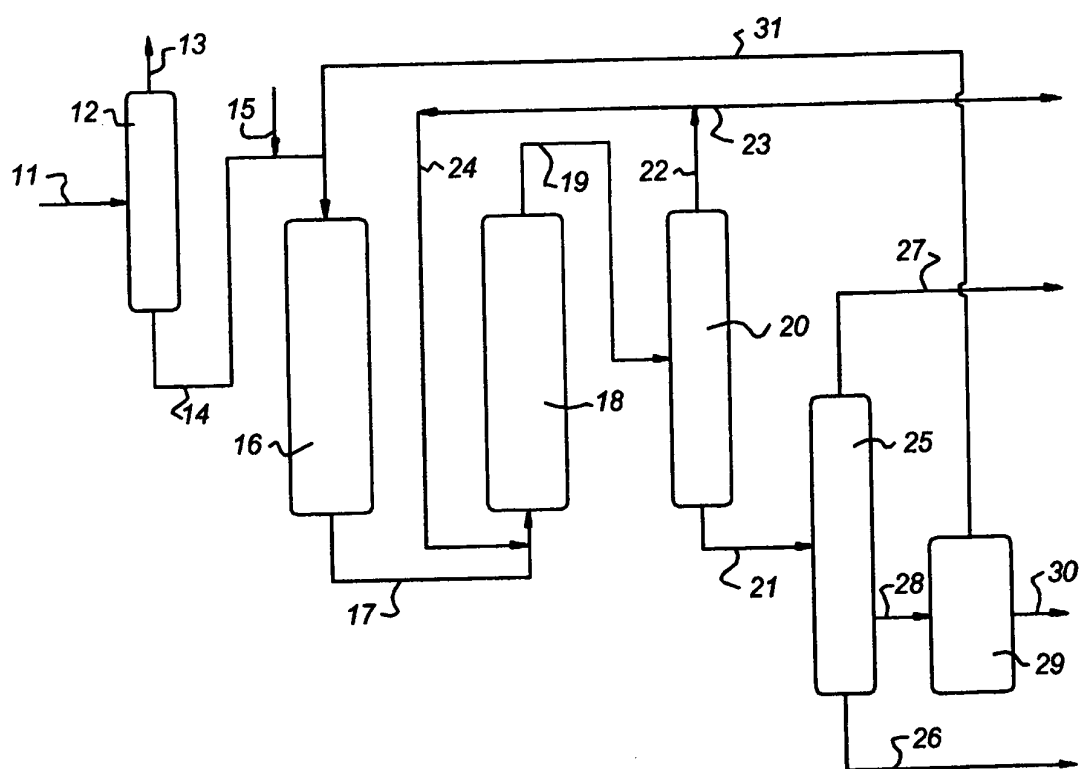


Fig 2



RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A	BECHTEL, "Refining and end use study of coal liquids", US DEPT OF ENERGY REPORT, Pittsburgh, mei 1998 [online] [opgehaald op 27 april 2004] Opgehaald van het internet <URL: http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/91029/91029_19/91029_19.pdf * p.3 regels 38-43; figuren 2.1 en 2.2; p.28 regels 1-10; p.43 regels 1-6 *	1-23	C07C1/04 C10G2/00
A	US-A-5 763 716 (RENTECH), 9 juni 1998 * samenvatting; figuren *	1-23	Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7 C07C C10G C01B
A	EP-B-112 613 (ENGELHARD), 6 maart 1991 * p. 88 regels 20-26; figuur 7 *	1-23	Computerbestanden EPO-Internal WPI PAJ

Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 27 april 2004

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

² Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenheidsbeslissing bezwaar maken bij het Bureau voor de Industriële Eigendom, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.

Categorie van de vermelde literatuur:

- X: op zichzelf van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- Y: in samenhang met andere geciteerde literatuur van bijzonder belang zijnde stand van de techniek
- A: niet tot de categorie X of Y behorende van belang zijnde stand van de techniek
- O: verwijzend naar niet op schrift gestelde stand van de techniek
- P: literatuur gepubliceerd tussen voorrangs- en indieningsdatum
- T: niet tijdig gepubliceerde literatuur over theorie of principe ten grondslag liggend aan de uitvinding
- E: colliderende octrooiaanvraag
- D: in de aanvraag genoemd
- L: om andere redenen vermelde literatuur
- &: lid van dezelfde octrooifamilie; corresponderende literatuur

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE
STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR.1023135**

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octrooigeschriften genoemd in het rapport.
De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 10 mei 2004

De juistheid en volledigheid van deze opgave wordt noch door het Europees Octrooibureau, noch door het Bureau voor de Industriële Eigendom gegarandeerd; de gegevens worden verstrekt voor informatiedoeleinden.

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publikatie
US5763716	A	1998-06-09	US5324335 A	1994-06-28
			WO9520558 A	1995-08-03
			AU6028894 A	1995-08-15
			US5500449 A	1996-03-19
			US5504118 A	1996-04-02
			US5506272 A	1996-04-09
			US5543437 A	1996-08-06
			US5620670 A	1997-04-15
			US5621155 A	1997-04-15
			US5645613 A	1997-07-08
EP0112613	AB	1984-07-04	DK448383 A	1984-03-31
			NO833522 A	1984-04-02
			AU1972883 A	1984-04-05
			JP59097501 A	1984-06-05
			US4483691 A	1984-11-20
			ES8503717 A	1985-06-16
			CA1210242 A	1986-08-26
			CA1210567 A	1986-09-02
			CA1217504 A	1987-02-03
			CA1222631 A	1987-06-09
			IN161251 A	1987-10-31
			AU572797 B	1988-05-19
			US4844837 A	1989-07-04
			US4863707 A	1989-09-05

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publikatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publikatie
		IN165480 A	1989-10-28
		IN165479 A	1989-10-28
		IN165478 A	1989-10-28
		IN165477 A	1989-10-28
		US4927857 A	1990-05-22
		AT61316T T	1991-03-15
		DE3382193D D	1991-04-11
		US5023276 A	1991-06-11
		KR9109208 B	1991-11-05
