

19



Bureau voor de
Industriële Eigendom
Nederland

11 1020556

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1020556

22 Ingediend: 08.05.2002

51 Int.Cl.⁷

C07C9/00, C07C1/04, C10G47/00,
C10G45/58, C10G45/02, C10L1/04

30 Voorrang:
11.05.2001 US 09/854195

41 Ingeschreven:
12.11.2002

47 Dagtekening:
12.11.2002

45 Uitgegeven:
06.01.2003 I.E. 2003/01

73 Octrooihouder(s):
CHEVRON U.S.A. INC. te San Ramon,
California, Verenigde Staten van Amerika (US).

72 Uitvinder(s):
Richard O. Moore te San Rafael, California (US)
Richard van Gelder te Knotty Green (GB)

74 Gemachtigde:
Ir. A. van Westenbrugge c.s. te 2517 KZ Den
Haag.

54 Gezamenlijke hydrobewerking van Fischer-Tropsch-producten en een condensaat uit een aardgasbron.

57 De uitvinding betreft een geïntegreerd proces voor het produceren van een koolwaterstofstroom die C₅₋₂₀ n- en isoparaffinen omvat. Een ontzwavelde methaanrijke stroom en een aardgascondensaat worden geïsoleerd uit de aardgasbron. De methaan bevattende stroom wordt omgezet in syngas, dat vervolgens wordt onderworpen aan een koolwaterstof-syntheseprocess, bijvoorbeeld een Fischer-Tropsch-synthese. Een of meer fracties van de koolwaterstofsynthese worden gemengd met het aardgascondensaat voor gezamenlijke hydrobewerking, waarbij de gemengde stroom minder dan ongeveer 200 ppm zwavel omvat. Alkenen en oxygeneringsproducten worden onderworpen aan een hydrobehandeling voor het vormen van paraffinen. Paraffinen worden onderworpen aan hydroisomerisatie-omstandigheden voor het vormen van isoparaffinen. Koolwaterstoffen met ketenlengten groter dan een gewenste waarde, bijvoorbeeld C₂₄, worden gehydrokraakt. De hydrogenolyse waarbij anders ongewenste C₁₋₄ fracties gevormd zouden worden wordt geminimaliseerd door een geschikte keuze van de edelmetaal-katalysatoren.

NL C 1020556

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekeningen.

Gezamenlijke hydrobewerking van Fischer-Tropsch-producten en een condensaat uit een aardgasbron

- [0001] Deze uitvinding heeft in het algemeen betrekking op het gebied van de Fischer-Tropsch-synthese.
- [0002] Het grootste gedeelte van de brandstof wordt tegenwoordig verkregen uit ruwe olie. Ruwe olie is beperkt aanwezig en brandstof die is verkregen uit ruwe olie omvat stikstof bevattende verbindingen en zwavel bevattende verbindingen, waarvan wordt aangenomen dat deze milieuproblemen zoals zure regen veroorzaken.
- [0003] Hoewel aardgas enkele stikstof en zwavel bevattende verbindingen omvat kan methaan eenvoudig onder toepassing van bekende technieken in een betrekkelijk zuivere vorm uit aardgas worden geïsoleerd. Er zijn veel processen ontwikkeld waarmee brandstofsamenstellingen uit methaan geproduceerd kunnen worden. De meeste van deze processen omvatten de aanvankelijk omzetting van methaan in synthesegas ("syngas").
- [0004] Fischer-Tropsch-chemie wordt gewoonlijk toegepast voor het omzetten van syngas in een productstroom die een breed spectrum van producten omvat, variërend van methaan tot was, met een significante hoeveelheid koolwaterstoffen in het destillaatbrandstoftraject (C_{5-20}).
- [0005] Methaan wordt geproduceerd als de ketengroeiwaarschijnlijkheden laag zijn, hetgeen in het algemeen geen voorkeur heeft. Zware producten met een betrekkelijk hoge selectiviteit voor was worden geproduceerd als ketengroeiwaarschijnlijkheden hoog zijn. De was kan worden verwerkt voor het vormen van producten met een lager molecuulgewicht, maar deze verwerking resulteert vaak in de ongewenste vorming van C_{1-4} producten. Paraffinische Fischer-Tropsch-producten zijn meestal lineair en hebben betrekkelijk lage octaanwaarden, hoge cetaangetallen, betrekkelijk hoge vloeipunten en betrekkelijk lage zwavelgehalten. Ze worden vaak gehydrokraakt en geïsomereerd voor het verschaffen van producten met de gewenste kooktrajecten en vloeipuntwaarden.
- [0006] Veel isomerisatiekatalysatoren vereisen lage gehalten aan zwavel- en stikstofverontreinigingen en voedingsstromen voor deze katalysatoren worden vaak aan een hydrobehandeling onderworpen voor het verwijderen van zwavel- en stikstofverbindingen. Als isomerisatieprocessen worden uitgevoerd met bepaalde niet-gezwavelde

katalysatoren kunnen verschillende nevenreacties, zoals hydrogenolyse (hydrokraken), optreden, waarbij ongewenste C_1 - C_4 koolwaterstoffen worden geproduceerd. Een benadering om met deze beperking om te gaan is het onderdrukken van de hydrogenolyse door het opnemen van een kleine hoeveelheid zwavel bevattende verbindingen in de voeding, of door het toepassen van andere hydrokraak-onderdrukkers. Een nadeel van deze benadering is dat hierbij zwavelverbindingen worden toegevoegd aan een anderszinds vrijwel zwavelvrije samenstelling, hetgeen niet wenselijk kan zijn.

[0007] Het zou voordelig zijn als men extra processen zou verschaffen voor het behandelen van Fischer-Tropsch-producten die de hydrogenolyse verminderen en waarbij geen zwavelverbindingen toegevoegd hoeven te worden. De onderhavige uitvinding verschaft een dergelijk proces.

[0008] Er wordt een geïntegreerd proces voor het produceren van een koolwaterstofstroom, die bij voorkeur in hoofdzaak een C_{5-20} n- en isoparaffine-fractie omvat, beschreven. Het proces omvat het isoleren van een methaanrijke stroom, d.w.z. in hoofdzaak een C_4 - stroom, en een C_5+ stroom ("aardgascondensaat") uit een aardgasbron. De methaanrijke stroom wordt behandeld voor het verwijderen van zwavel bevattende verontreinigingen, indien noodzakelijk, vervolgens omgezet in syngas en het syngas wordt gebruikt in een koolwaterstof-syntheseprocess, bijvoorbeeld een Fischer-Tropsch-synthese.

[0009] Een of meer fracties van de koolwaterstofsynthese worden zodanig gemengd met het aardgascondensaat, dat het totale zwavelgehalte van het mengsel lager is dan ongeveer 200 ppm. Indien noodzakelijk kan het aardgascondensaat worden behandeld voor het verlagen van het zwavelgehalte zodat het mengsel een aanvaardbaar zwavelgehalte heeft. In een uitvoeringsvorm is de fractie van de koolwaterstofsynthese in hoofdzaak een C_{5-20} fractie. In een andere uitvoeringsvorm is de fractie in hoofdzaak een C_{20+} fractie. In een derde uitvoeringsvorm is de fractie in hoofdzaak een C_5+ fractie.

[0010] De gemengde koolwaterstoffen worden onderworpen aan hydrobeweringsomstandigheden. Alkenen en oxygeneringsproducten worden onderworpen aan een hydrobehandeling teneinde paraffinen te vormen. Paraffinen worden onderworpen aan hydroisomerisatie-omstandigheden teneinde isoparaffinen te vormen. Koolwaterstoffen met ketenlengten boven een gewenste waarde, bijvoorbeeld C_{24+} , worden gehydrokraakt.

- De hydrobewerkingskatalysatoren worden gekozen voor een hoge selectiviteit voor C_5+ producten bij afwezigheid van aanzienlijke hoeveelheden toegevoerde zwavel. Dus een of meer fracties van de koolwaterstofsynthese worden gecombineerd met het aardgas-condensaat en de hydrobewerkingsomstandigheden worden ingesteld voor het maximaliseren van de vorming van een middeldestillaatproduct. De katalysator die de voorkeur heeft voor de hydrobewerkingsstap is een edelmetaal bevattende katalysator, gekozen voor een hoge opbrengst aan gewenste producten zonder de hydrogenolyse die men gewoonlijk tegenkomt bij toepassing van basismetaal-katalysatoren in een milieu met een laag zwavelgehalte.
- 5 [0011] Na de hydrobewerkingsstap kunnen resterende heteroatomen bevattende verbindingen worden verwijderd, bijvoorbeeld onder toepassing van adsorptie, extractieve Merox of op andere manieren die bekend zijn bij de deskundige. Door de hierin beschreven processen wordt de hydrogenolyse, waarbij anders een significante C_1 - C_4 fractie zou worden gevormd, significant verminderd zonder dat de aanwezigheid van
- 15 ongewenst zwavel in het eindproduct wordt vereist.
- [0012] Er wordt een geïntegreerd proces voor het produceren van een koolwaterstofstroom, die bij voorkeur een in hoofdzaak C_{5-20} n- en isoparaffine-fractie omvat, beschreven. Het proces is in het bijzonder toepasbaar bij de productie van middeldestillaatfracties die koken in het traject van ongeveer 250-700°F, zoals bepaald volgens
- 20 een geschikte ASTM-werkwijze. De verkregen productstromen omvatten met voordeel lage zwavelconcentraties, in tegenstelling tot productstromen die zijn bereid onder toepassing van voorgezwavelde katalysatoren of als toegevoegde zwavel aanwezig is als onderdrukkingsmiddel voor het hydrokraken.
- [0013] De uitdrukking "middeldestillaatfractie" wordt gedefinieerd als in hoofdzaak een koolwaterstofstroom waarbij ten minste 75 volumeprocent van de stroom een normaal kookpunt heeft hoger dan ongeveer 250°F en waarbij ten minste 75 volumeprocent van de stroom een normaal kookpunt heeft lager dan ongeveer 700°F. Het is de bedoeling dat "middeldestillaat" fracties omvat in het diesel-, vliegtuigbrandstof- en kerosine-kooktraject. Het kerosine- of vliegtuigbrandstof-kooktraject heeft betrekking
- 25 op een temperatuurtraject van ongeveer 280-525°F en de uitdrukking "diesel-kooktraject" heeft betrekking op koolwaterstof-kookpunten van ongeveer 250-700°F. Benzine of nafta heeft gewoonlijk een kookpunt tussen C_5 en ongeveer 400°F.
- 30

[0014] Er wordt verwacht dat de kookpuntrajecten van de verschillende productfracties die worden gewonnen in een bepaalde raffinaderij variëren met factoren zoals de eigenschappen van de voedingsstromen, lokale markten, productprijzen en dergelijke. Er wordt echter verwezen naar ASTM standaarden D-975 en D-3699-83 voor
5 verdere details met betrekking tot de eigenschappen van kerosine en dieselbrandstof.

[0015] Het proces omvat het isoleren van een methaanrijke stroom en een C_5+ stroom ("aardgascondensaat") uit een aardgasbron. De methaanrijke stroom (in hoofdzaak een C_4- stroom), of een deel daarvan, wordt omgezet in syngas en het syngas wordt gebruikt bij een koolwaterstofsyntheseproces, bijvoorbeeld de Fischer-Tropsch-synthese.
10

[0016] Een of meer fracties van de koolwaterstofsynthese worden zodanig gemengd met het aardgascondensaat, dat het totale zwavelgehalte van het mengsel lager is dan ongeveer 200 ppm. Indien noodzakelijk kan het aardgascondensaat worden voorbehandeld voor het verlagen van het zwavelgehalte zodat het mengsel een aan-
15 vaardbaar zwavelgehalte heeft en eventueel kunnen een of meer fracties van de koolwaterstofsynthesestap worden voorbehandeld voor het verlagen van de concentraties aan oxygeneringsproducten en/of alkenen. In een uitvoeringsvorm is de fractie van de koolwaterstofsynthese in hoofdzaak een C_{5-20} fractie. In een andere uitvoeringsvorm is de fractie in hoofdzaak een C_{20+} fractie. In een derde uitvoeringsvorm is de fractie in
20 hoofdzaak een C_5+ fractie. Zoals hierin gebruikt worden trajecten van het koolstofgetal voor koolwaterstoffen weergegeven met behulp van "Cn" aanduidingen: C_5+ duidt op een koolstofgetal van 5 of hoger, C_{5-20} duidt op een traject van het koolstofgetal van 5 tot en met 20, C_{2-4} duidt op een traject van het koolstofgetal van 2 tot en met 4, C_{20} duidt op een koolstofgetal van 20, enz.

[0017] Naast methaan omvat aardgas enkele zwaardere koolwaterstoffen (in hoofdzaak C_{2-5} paraffinen) en andere verontreinigingen, b.v. mercaptanen en andere zwavel bevattende verbindingen, kooldioxide, stikstof, helium, water en zure niet-koolwaterstofgassen. Aardgasvelden bevatten gewoonlijk ook een significante hoeveelheid C_5+ koolwaterstoffen (aardgascondensaat), dat onder omgevingsomstandigheden vloeibaar is.
30

[0018] Het aardgascondensaat kan, afhankelijk van de aardgasbron en voorbehandelingen voor het verwijderen van zwavel, al dan niet aanzienlijke hoeveelheden zwavel bevattende verbindingen omvatten. Het zwavelgehalte van het aardgascondensaat

kan al dan niet worden verlaagd, afhankelijk van het feit of het zwavelgehalte van het mengsel van het aardgascondensaat en de producten van de koolwaterstofsynthese hoger is dan ongeveer 200 ppm.

5 [0019] Methaan en, eventueel, enkele of alle van de C_{2-4} koolwaterstoffen kunnen worden geïsoleerd en worden gebruikt voor het genereren van syngas. Verschillende andere verontreinigingen kunnen gemakkelijk worden afgescheiden. Inerte verontreinigingen zoals stikstof en helium kunnen worden getolereerd.

10 [0020] Methaan en andere (C_{2-4}) koolwaterstoffen met een laag molecuulgewicht kunnen door een gebruikelijke syngas-generator worden gevoerd voor het verschaffen van synthesegas. Gewoonlijk bevat synthesegas waterstof en koolmonoxide, en het kan kleine hoeveelheden kooldioxide en/of water bevatten.

15 [0021] De aanwezigheid van zwavel-, stikstof-, halogeen-, selenium-, fosfor- en arseenverontreinigingen in het syngas is ongewenst. Derhalve heeft het de voorkeur zwavel en andere verontreinigingen uit de voeding te verwijderen voordat de Fischer-Tropsch-chemie of een andere koolwaterstofsynthese wordt uitgevoerd. Manieren voor het verwijderen van deze verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige. Hydrobehandelingsprocessen kunnen worden toegepast voor het verwijderen van een groot gedeelte van de zwavel uit de methaanrijke stroom. Daarnaast of verder kunnen ZnO-beschermingsbedden worden toegepast voor het verwijderen van zwavelverontreinigingen. Manieren voor het verwijderen van andere verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige.

25 [0022] Katalysatoren en omstandigheden voor het uitvoeren van de Fischer-Tropsch-synthese zijn bekend bij de deskundige en worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A1-0921184, waarvan de inhoud in zijn geheel hierin als ingelast dient te worden beschouwd.

30 [0023] Bij het Fischer-Tropsch-syntheseproces worden vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd door een synthesegas (syngas), dat een mengsel van H_2 en CO omvat, onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk met een Fischer-Tropsch-katalysator in contact te brengen. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 300 tot 700°F (149 tot 371°C), bij voorkeur ongeveer 400 tot 550°F (204 tot 288°C); drukken van ongeveer 10 tot 600 psia (0,7 tot 41 bar), bij voorkeur 30 tot 300 psia (2 tot 21 bar) en katalysator-ruimte-snelheden van ongeveer 100 tot 10.000 $cm^3/g/uur$, bij voorkeur 300 tot 3000 $cm^3/g/uur$.

[0024] De producten variëren van C_1 tot C_{200}^+ , met het grootste gedeelte in het traject van C_5 - C_{100}^+ . De reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen, zoals bijvoorbeeld reactoren met een vast bed, die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een geïnduceerd bed of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en zijn gedocumenteerd in de literatuur. Bij Fischer-Tropsch-suspensieprocessen, hetgeen een proces is dat de voorkeur heeft bij de uitvoering van de uitvinding, wordt gebruik gemaakt van superieure warmte- (en massa-) overdrachtseigenschappen voor de sterk exotherme synthesesreactie en hiermee kunnen paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht worden geproduceerd als een kobalt-katalysator wordt toegepast. Bij een suspensieproces wordt een syngas, dat een mengsel van H_2 en CO omvat, als derde fase naar boven geborreld door een suspensie in een reactor, welke een deeltjesvormige koolwaterstof-synthesekatalysator van het Fischer-Tropsch-type omvat, die is gedispergeerd en gesuspendeerd in een suspensiedevloeistof die koolwaterstofproducten van de synthesesreactie omvat, welke vloeibaar zijn onder de reactie-omstandigheden. De molverhouding van waterstof tot koolmonoxide kan ruwweg variëren van ongeveer 0,5 tot 4, maar ligt meer gebruikelijk in het traject van ongeveer 0,7 tot 2,75 en bij voorkeur van ongeveer 0,7 tot 2,5. Een Fischer-Tropsch-proces dat bijzondere voorkeur heeft wordt vermeld in EP 0609079, dat eveneens voor alle doeleinden in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

[0025] Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer katalytische metalen uit Groep VIII, zoals Fe, Ni, Co, Ru en Re. Daarnaast kan een geschikte katalysator een promotor bevatten. Aldus omvat een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gewichtsprocent van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysator kan tevens basische oxide-promoters, zoals ThO_2 , La_2O_3 , MgO en TiO_2 , promoters zoals ZrO_2 , edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen, zoals Fe, Mn, Ni en Re, bevatten. Er kunnen dragermaterialen, waaronder aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of meng-

sels daarvan, worden toegepast. Draggers die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en illustratieve, maar niet beperkende voorbeelden kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in het Amerikaanse octrooischrift 4568663.

- 5 [0026] De producten van Fischer-Tropsch-reacties die worden uitgevoerd in reactoren met een suspensiebed omvatten in het algemeen een licht reactieproduct en een was-achtig reactieproduct. Het lichte reactieproduct (in hoofdzaak een C_{5-20} fractie, gewoonlijk aangeduid als de "condensaatfractie") omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 700°F (b.v. staartgassen tot en met middeldestil-
- 10 laat), met afnemende hoeveelheden tot en met ongeveer C_{30} . Het was-achtige reactieproduct (in hoofdzaak een C_{20+} fractie, gewoonlijk aangeduid als de "wasfractie") omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur hoger dan ongeveer 600°F (b.v. vacuümgasolie tot en met zware paraffinen), met afnemende hoeveelheden tot C_{10} . Zowel het lichte reactieproduct als het was-achtige product zijn in hoofdzaak paraffinisch. Het
- 15 was-achtige product omvat in het algemeen meer dan 70% normale paraffinen, en vaak meer dan 80% normale paraffinen. Het lichte reactieproduct omvat paraffinische producten met een significant gehalte aan alcoholen en alkenen. In sommige gevallen kan het lichte reactieproduct zo veel als 50%, en zelfs meer, alcoholen en alkenen omvatten.
- 20 [0027] Bij het proces wordt ten minste een deel van de productstroom van de koolwaterstofsynthese gemengd met een deel van het aardgascondensaat, voor het bereiden van een stroom die minder dan ongeveer 200 ppm zwavel bevat. Een productstroom van de koolwaterstofsynthese die de voorkeur heeft omvat C_{5-20} koolwaterstoffen.
- 25 [0028] De stroom die is geproduceerd door het mengen van het product van de koolwaterstofsynthese en het aardgascondensaat wordt onderworpen aan hydrobehandelingsomstandigheden onder toepassing van een edelmetaal bevattende katalysator. De hydrobewerkingsomstandigheden omvatten hydrobehandelen en/of hydroisomerisatie en/of hydrokraken. Tijdens de hydrobewerking kunnen alkenen en oxygenerings-
- 30 producten worden onderworpen aan een hydrobehandeling waarbij paraffinen worden gevormd, kunnen paraffinen worden gehydroïseriseerd voor het vormen van isoparaffinen en kunnen koolwaterstoffen met ketenlengten groter dan een gewenste waarde, bijvoorbeeld C_{24} , worden gehydrokraakt.

[0029] Meer dan een soort katalysator kan worden gebruikt in de hydrobewerkingsstap. De verschillende soorten katalysatoren kunnen worden gescheiden in lagen of kunnen worden gemengd. De hydrobewerkingsomstandigheden kunnen afhankelijk van de fracties die worden verkregen uit de stap van de koolwaterstofsynthese worden gevarieerd. Als de fracties bijvoorbeeld in hoofdzaak C_{20+} koolwaterstoffen omvatten kunnen de hydrobewerkingsomstandigheden worden ingesteld voor het hydrokraken van de fractie en het verschaffen van in hoofdzaak C_{5-20} koolwaterstoffen. Als de fracties in hoofdzaak C_{5-20} koolwaterstoffen omvatten kunnen de hydrobewerkingsomstandigheden worden ingesteld voor het minimaliseren van hydrokraken. De deskundige weet hoe hij de reactie-omstandigheden dient aan te passen om de mate van hydrobehandeling, hydroisomerisatie en hydrokraken in te stellen.

[0030] Zoals hierin gebruikt heeft "hydrobehandelen" of "hydrobehandeling" zijn gebruikelijke betekenis en worden hiermee processen beschreven die bekend zijn bij de deskundige. Hydrobehandelen heeft betrekking op een katalytisch proces, gewoonlijk uitgevoerd bij aanwezigheid van vrije waterstof, voor de ontzwaveling en/of denitrificatie van de voeding, voor de verwijdering van oxygeneringsproducten en voor de verzadiging van alkenen, afhankelijk van de desbetreffende behoeften van de raffineginrichting en van de samenstelling van de voeding. Zwavel wordt in het algemeen omgezet in waterstofsulfide, stikstof wordt in het algemeen omgezet in ammoniak en zuurstof wordt omgezet in water, en deze kunnen onder toepassing van middelen die bekend zijn bij de deskundige uit de productstroom worden verwijderd. Hydrobehandelingsomstandigheden omvatten een reactietemperatuur tussen 400° - 900° F (204° - 482° C), bij voorkeur 650° - 850° F (343° - 454° C); een druk tussen 500 tot 5000 psig (pounds per square inch gauge) (3,5-34,6 MPa), bij voorkeur 1000 tot 3000 psig (7,0-20,8 MPa); een toevoersnelheid (LHSV) van $0,5 \text{ uur}^{-1}$ tot 20 uur^{-1} (v/v); en een totaal waterstofverbruik van 300 tot 2000 scf per vat vloeibare koolwaterstofvoeding ($53,4$ - $356 \text{ H}_2/\text{m}^3$ voeding). De hydrobehandelingskatalysator voor de bedden is gewoonlijk een composiet van een metaal uit groep VI of een verbinding daarvan en een metaal uit groep VIII of een verbinding daarvan op een poreuze vuurvaste basis zoals aluminiumoxide. Voorbeelden van hydrobehandelingskatalysatoren zijn kobalt-molybdeen, nikelsulfide, nikkel-wolfraam, kobalt-wolfraam en nikkel-molybdeen op een drager van aluminiumoxide. Gewoonlijk zijn dergelijke hydrobehandelingskatalysatoren voorgezwaveld. Hydrobehandelingskatalysatoren volgens de onderhavige uitvinding die de

voorkeur hebben omvatten een edelmetaal zoals platina en/of palladium op een drager van aluminiumoxide.

[0031] Zoals hierin gebruikt heeft "hydroisomerisatie" betrekking op processen waarbij normale paraffinen worden geïsommeriseerd en isoparaffinen worden gevormd.

- 5 Gebruikelijke hydroisomerisatie-omstandigheden zijn bekend uit de literatuur en kunnen sterk variëren. Isomerisatieprocessen worden gewoonlijk uitgevoerd bij een temperatuur tussen 200°F en 700°F, bij voorkeur 300°F tot 650°F, met een LHSV tussen 0,1 en 10, bij voorkeur tussen 0,25 en 5. Waterstof wordt in een zodanige hoeveelheid toegepast, dat de molverhouding van waterstof tot koolwaterstof tussen 1:1 en 15:1 ligt.
- 10 Katalysatoren die bruikbaar zijn voor isomerisatieprocessen zijn in het algemeen bifunctionele katalysatoren die een dehydrogenerings/hydrogeeringscomponent en een zure component omvatten. De zure component kan een of meer amorge oxiden zoals aluminiumoxide, siliciumdioxide of siliciumdioxide-aluminiumoxide; een zeolitisch materiaal zoals zeoliet Y, ultrastabiele Y, SSZ-32, Beta-zeoliet, mordeniet, ZSM-5 en
- 15 dergelijke of een niet-zeolitische moleculaire zeef zoals SAPO-11, SAPO-31 en SAPO-41 omvatten. De zure component kan verder een halogeencomponent, zoals fluor, omvatten. De hydrogeneringscomponent kan worden gekozen uit de edelmetalen uit groep VIII, zoals platina en/of palladium, uit de niet-edelmetalen uit groep VIII, zoals nikkel en wolfram, en uit de metalen uit groep VI, zoals kobalt en molybdeen. Indien aanwezig vormen de metalen uit de platina-groep in het algemeen ongeveer 0,1 gew.% tot
- 20 ongeveer 2 gew.% van de katalysator. Indien aanwezig in de katalysator vormen de niet-edelmetaal-hydrogeneringscomponenten in het algemeen ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 40 gew.% van de katalysator.

- [0032] Zoals hierin gebruikt heeft "hydrokraken" betrekking op het kraken van
- 25 koolwaterstofketens voor het vormen van kleinere koolwaterstoffen. Dit gebeurt in het algemeen door koolwaterstofketens onder verhoogde temperatuur en/of druk bij aanwezigheid van een geschikte hydrokraakkatalysator met waterstof in contact te brengen. Hydrokraakkatalysatoren met een hoge selectiviteit voor middeldestillaatproducten of nafta-producten zijn bekend en dergelijke katalysatoren hebben de voorkeur.
- 30 Voor hydrokraken wordt de reactiezone op hydrokraakomstandigheden gehouden die voldoende zijn voor het tot stand brengen van een kooktraject-conversie van de VGO-voeding naar de hydrokraak-rectiezone, zodat het vloeibare hydrokraakproduct dat wordt gewonnen uit de hydrokraak-reactiezone een normaal kookpuntraject heeft dat

- lager is dan het kookpunttraject van de voeding. Gebruikelijke hydrokraakomstandigheden omvatten: reactietemperatuur, 400°F-950°F (204°C-510°C), bij voorkeur 650°F-85°F (343°C-454°C); reactiedruk 500 tot 5000 psig (3,5-34,5 MPa), bij voorkeur 1500-3500 psig (10,4-24,2 MPa); LHSV 0,1 tot 15 uur⁻¹ (v/v), bij voorkeur 0,25-2,5 uur⁻¹; en
- 5 waterstofverbruik 500 tot 2500 scf per vat vloeibare koolwaterstofvoeding (89,1-445 m³ H₂/m³ voeding). De hydrokraakkatalysator omvat in het algemeen een kraakcomponent, een hydrogeneringscomponent en een bindmiddel. Dergelijke katalysatoren zijn bekend uit de stand der techniek. De kraakcomponent kan een amorfe siliciumdioxide/aluminiumoxide-fase en/of een zeoliet, zoals een Y-type of USY zeoliet, omvatten.
- 10 Het bindmiddel is in het algemeen siliciumdioxide of aluminiumoxide. De hydrogeneringscomponent is een metaal uit groep VI, groep VII of groep VIII of oxiden of sulfiden daarvan, bij voorkeur een of meer van de metalen molybdeen, wolfram, kobalt of nikkel, of de sulfiden of oxiden daarvan. Indien aanwezig in de katalysator vormen deze hydrogeneringscomponenten in het algemeen ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 40
- 15 gew.% van de katalysator. Daarnaast kunnen metalen uit de platina-groep, in het bijzonder platina en/of palladium, aanwezig zijn als hydrogeneringscomponent, ofwel alleen ofwel in combinatie met de basis-metaalhydrogeneringscomponent molybdeen, wolfram, kobalt of nikkel. Indien aanwezig vormen de metalen uit de platina-groep ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer 2 gew.% van de katalysator.
- 20 [0033] De katalysatordeeltjes kunnen iedere vorm hebben waarvan bekend is dat deze bruikbaar is voor katalytische materialen, waaronder bolletjes, uitgeholde cilinders, prills, granules en dergelijke. Voor niet-bolvormige vormen kan de effectieve diameter worden genomen als de diameter van een representatieve dwarsdoorsnede van de katalysatordeeltjes. De effectieve diameter van de zeoliet-katalysatordeeltjes ligt in
- 25 het traject van ongeveer 1/32 inch tot ongeveer 1/4 inch, bij voorkeur ongeveer 1/20 inch tot ongeveer 1/8 inch. De katalysatordeeltjes hebben verder een oppervlak in het traject van ongeveer 50 tot ongeveer 500 m²/g.
- [0034] De hydrobewerkingsomstandigheden kunnen afhankelijk van de fracties die worden verkregen uit de koolwaterstof-synthesestap worden gevarieerd. Als de fracties
- 30 bijvoorbeeld in hoofdzaak C₂₀+ koolwaterstoffen omvatten kunnen de hydrobewerkingsomstandigheden worden aangepast voor het hydrokraken van de fractie en het verschaffen van in hoofdzaak C₅₋₂₀ koolwaterstoffen. Als de fracties in hoofdzaak C₅₋₂₀ koolwaterstoffen omvatten kunnen de hydrobewerkingsomstandigheden worden aan-

gepast voor het minimaliseren van het hydrokraken. De deskundige weet hoe de reactie-omstandigheden moeten worden aangepast voor het instellen van de mate van hydrobehandeling, hydroisomerisatie en hydrokraken.

[0035] Het aardgascondensaat en, in die uitvoeringsvormen waarbij gezwavelde
5 katalysatoren worden toegepast, producten die zijn verkregen uit deze materialen kunnen zwavel bevattende verbindingen omvatten. Omdat het syngas in wezen zwavelvrij is leveren de producten van de koolwaterstofsynthese waarschijnlijk geen aanzienlijke hoeveelheid zwavel, hoewel vaak oxygeneringsproducten worden gevormd. De hoeveelheid zwavel in de gemengde stroom die aan een gezamenlijke hydrobewerking
10 dient te worden onderworpen kan zonder extra behandeling aan de specificatie van 200 ppm voldoen, in het bijzonder daar de producten van de koolwaterstofsynthese zo weinig zwavel bevatten. In dat geval hoeft het niet noodzakelijk of wenselijk te zijn om de zwavelverbindingen te verwijderen. Het aardgascondensaat of de producten van de gezamenlijke hydrobewerking kunnen echter in afzonderlijke vaten worden opgewerkt
15 voor het verwijderen van heteroatoom-verontreinigingen en andere ongewenste materialen.

[0036] Werkwijzen voor het verwijderen van heteroatoom-verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige en omvatten bijvoorbeeld extractieve Merox, hydrobehandeling, adsorptie, enz. Hydrobehandeling is de manier van verwijderen van deze en andere
20 verontreinigingen die de voorkeur heeft.

[0037] Hoewel de uitvinding is beschreven in termen van verschillende voorkeurs-uitvoeringsvormen zal het voor de deskundige duidelijk zijn dat verschillende modificaties, substituties, weglatingen en veranderingen kunnen worden uitgevoerd zonder af te wijken van de geest daarvan. Dienovereenkomstig is het de bedoeling dat de omvang
25 van de onderhavige uitvinding alleen wordt beperkt door de omvang van de volgende conclusies, inclusief equivalenten daarvan.

Conclusies

1. Werkwijze voor het produceren van een koolwaterstofstroom die C_{5-20} n- en isoparaffinen omvat, omvattende:

- 5 a) het behandelen van een methaanrijke stroom, die wordt geïsoleerd uit een aardgasbron, voor het verwijderen van zwavel bevattende verontreinigingen die daarin aanwezig zijn;
- b) het isoleren van een aardgascondensaat uit de aardgasbron;
- c) het omzetten van ten minste een portie van de methaanrijke stroom in syngas en het
- 10 toepassen van het syngas bij een koolwaterstof-synthesereactie;
- d) het isoleren van een productstroom die C_{5-20} koolwaterstoffen omvat uit de koolwaterstofsynthese,
- e) het mengen van ten minste een portie van de productstroom die C_{5-20} koolwaterstoffen omvat uit de koolwaterstofsynthese met ten minste een portie van het aardgascon-
- 15 densaat, voor het bereiden van een gemengde stroom die minder dan ongeveer 200 ppm zwavel bevat;
- f) het aan een hydrobehandeling onderwerpen van de gemengde stroom onder toepassing van een edelmetaal bevattende katalysator; en
- g) het winnen van ten minste een middeldestillaatproduct.

20

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de koolwaterstof-synthesestap een Fischer-Tropsch-synthese is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrobewerkingsomstandigheden
- 25 hydrobehandeling en/of hydroisomerisatie omvatten.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de hydrobewerkingsomstandigheden de toepassing van een zure katalysator omvatten.

- 30 5. Werkwijze volgens conclusie 1, die verder het behandelen van het aan een hydrobewerking onderworpen product omvat voor het verlagen van de concentratie aan heteroatomen na de hydrobewerkingsstap.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, die verder het isoleren van een C_{20+} productstroom uit de koolwaterstofsynthese omvat.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, die verder de gezamenlijke hydrobewerking van de C_{20+} productstroom met de C_{5-20} productstroom omvat.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de hydrobewerking hydrokraken omvat.

9. Werkwijze voor het produceren van een koolwaterstofstroom die C_{5-20} n- en isoparaffinen omvat, omvattende:

- a) het behandelen van een methaanrijke stroom, die wordt geïsoleerd uit een aardgasbron, voor het verwijderen van zwavel bevattende verontreinigingen die daarin aanwezig zijn;
- b) het isoleren van een aardgascondensaat uit de aardgasbron, waarbij het aardgascondensaat al dan niet een significante hoeveelheid zwavel bevattende verontreinigingen kan omvatten;
- c) het omzetten van ten minste een portie van de methaanrijke stroom in syngas en het toepassen van het syngas bij een koolwaterstof-synthesereactie;
- d) het isoleren van een productstroom die C_{20+} koolwaterstoffen omvat uit de koolwaterstofsynthese;
- e) het mengen van ten minste een portie van de productstroom die C_{20+} koolwaterstoffen omvat uit de koolwaterstofsynthese met ten minste een portie van het aardgascondensaat voor het bereiden van een stroom die minder dan ongeveer 200 ppm zwavel bevat;
- f) het aan een hydrobehandeling onderwerpen van de gemengde stroom onder toepassing van een edelmetaal bevattende katalysator; en
- g) het winnen van ten minste een middeldestillaatproduct.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de koolwaterstof-synthesestap een Fischer-Tropsch-synthese is.

11. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de hydrobewerking hydrokraken omvat.

12. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de hydrobewerking hydrobehandelings- en/of hydroisomerisatie-omstandigheden omvat.

13. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de hydrobewerkingsomstandigheden de toepassing van een zure katalysator omvatten.

14. Werkwijze volgens conclusie 9, die verder het behandelen van het aan een hydrobewerking onderworpen product omvat voor het verlagen van de concentratie aan heteroatomen na de hydrobewerkingsstap.

15. Werkwijze volgens conclusie 9, die verder het isoleren van een C₅₋₂₀ productstroom uit de koolwaterstofsynthese omvat.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, die verder de gezamenlijke hydrobewerking van de C₅₋₂₀ productstroom met de C₂₀₊ productstroom omvat.

17. Koolwaterstofproduct dat is bereid volgens de werkwijze van conclusie 1.

18. Koolwaterstofproduct dat is bereid volgens de werkwijze van conclusie 9.

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)
X	US-B-6 168 768 (EXXON), 2 januari 2001	1-18	C07C1/04
Y	* conclusies *	1-18	C10G2/00
	* kolom 6 regel 21-28 *		C10G45/02
	* kolom 8 regel 63 – kolom 9 regel 21 *		C10G45/58
	----		C10G47/00
Y	US-A-6 075 061 (EXXON), 13 juni 2000	1-18	C10L3/10
	* kolom 1 regels 16-63 *		C10L1/04
	----		Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7
Y	US-B-6 225 359 (CHEVRON), 1 mei 2000	1-18	
	* kolom 17 regel 46 – kolom 19 regel 15 *		

Y	EP-A-0 512 635 (SHELL), 11 november 1992	1-18	C07C
	* blz. 3 regels 18-48 *		C10G
	----		C10L
Y	EP-A-0 583 836 (SHELL), 23 februari 1994	1-18	
	* samenvatting *		

Y	EP-A-0 321 305 (EXXON), 21 juni 1989	1-18	
	* blz. 3 regels 11-30 *		

			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: 2 augustus 2002

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. 1020556

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 7 augustus 2002.

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 publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US6168768 B	2001-01-02	ZA9900324 A	1999-07-19
		CA2317125 A	1999-07-29
		WO9937741 A	1999-07-29
		AU2233599 A	1999-08-09
		NO20003605 A	2000-07-13
		BR9907202 A	2000-10-10
		EP1049756 AB	2000-11-08
		DE69900407D D	2001-12-06
		AU742337 B	2001-12-20
		JP2002501114T	2002-01-15
		DE69900407T T	2002-06-06
US6075061 A	2000-06-13	WO0000571 A	2000-01-06
		NO20006567 A	2001-02-07
		BR9910818 A	2001-02-13
		EP1097186 AB	2001-05-09

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US6225359	B	2001-05-01	WO0146338 A	2001-06-28
			AU2429101 A	2001-07-03
EP0512635	AB	1992-11-11	CA2068026 A	1992-11-08
			NO921777 A	1992-11-09
			NO300966B B	1997-08-25
			AU1604092 A	1992-11-12
			ZA9203236 A	1992-12-30
			US5292983 A	1994-03-08
			AU652627 B	1994-09-01
			DK512635T T	1997-02-10
			DE69216903D D	1997-03-06
			DE69216903T T	1997-06-26
			SG73384 A	2000-06-20
EP0583836	AB	1994-02-23	CA2104158 A	1994-02-19
			NO932905 A	1994-02-21
			NO305288B B	1999-05-03
			AU4467693 A	1994-02-24
			ZA9305964 A	1994-03-15
			JP6158058 A	1994-06-07
			NZ248415 A	1995-03-28
			AU666960 B	1996-02-29
			DE69314879D D	1997-12-04
			RU2101324 C	1998-01-10
			ES2110051T T	1998-02-01
			DK583836T T	1998-03-02
			DE69314879T T	1 998-03-12

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
EP0321305 AB	1989-06-21		
		US4832819 A	1989-05-23
		NO885554 A	1989-06-19
		NO171318B B	1992-11-16
		NO171318C C	1993-02-24
		AU2696588 A	1989-06-22
		JP1301787 A	1989-12-05
		AU608102 B	1991-03-21
		DE3870834D D	1992-06-11
		CA1305086 A	1992-07-14
