

19



Bureau voor de  
Industriële Eigendom  
Nederland

11 1023136

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21 Aanvraag om octrooi: 1023136

51 Int.Cl.<sup>7</sup>  
C07C1/04, C10G2/00

22 Ingediend: 09.04.2003

30 Voorrang:  
09.04.2002 US 10/118053

41 Ingeschreven:  
13.10.2003 I.E. 2003/12

47 Dagtekening:  
23.09.2004

45 Uitgegeven:  
01.12.2004 I.E. 2004/12

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 Vermindering van kooldioxide-emissies van een Fischer-Tropsch-GTL-installatie door de productie van aromaten.

57 Er wordt een werkwijze verschaft voor het verminderen van CO<sub>2</sub>-emissies die worden gegenereerd door een Fischer-Tropsch/GTL-installatie. De werkwijze omvat het toevoeren van synthesesgas aan een Fischer-Tropsch-reactor en het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces voor het produceren van een Fischer-Tropsch-product en CO<sub>2</sub>. Ten minste een gedeelte van het CO<sub>2</sub> uit de Fischer-Tropsch-reactor wordt toegevoerd aan ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesesgas, die het synthesesgas produceert, of het synthesesgas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor. Daarnaast wordt nafta verkregen uit het Fischer-Tropsch-product en toegevoerd aan een reformeerinrichting voor nafta. De nafta wordt gereformeerd, waarbij een waterstof-bijproduct en een C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> product worden gevormd. Ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct, gegenereerd tijdens het reformeren van nafta, wordt toegevoerd aan de voedingsstroom, waarbij ten minste een gedeelte van het CO<sub>2</sub> in de voedingsstroom wordt omgezet in extra CO. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor omgezet in koolwaterstoffen.

NL C 1023136

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.

## Vermindering van kooldioxide-emissies van een Fischer-Tropsch-GTL-installatie door de productie van aromaten

### Achtergrond van de uitvinding

5

### Gebied van de uitvinding

[0001] De onderhavige uitvinding heeft betrekking op de vermindering van kooldioxide-emissies uit Fischer-Tropsch-GTL-installaties.

10

### Beschrijving van de stand der techniek

[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.

[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, smeermiddel-basisgrondstoffen en dergelijke. De eerste benadering omvat het omzetten van aardgas in synthesegas 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 synthesegas 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 synthesegas 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.

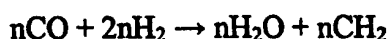
- [0004] De Fischer-Tropsch- en MTG-processen hebben zowel voordelen als nadelen. Het Fischer-Tropsch-proces heeft bijvoorbeeld het voordeel dat producten worden gevormd die in hoge mate paraffinisch zijn. In hoge mate paraffinische producten worden gewenst omdat deze uitstekende verbrandings- en smeereigenschappen vertonen.
- 5 Ongelukkigwijs is een nadeel van het Fischer-Tropsch-proces dat bij het Fischer-Tropsch-proces betrekkelijk grote hoeveelheden  $\text{CO}_2$  vrijkomen tijdens de omzetting van aardgasvoorraden in verkoopbare producten. 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
- 10 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 duren en andere 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
- 15 het MTG-proces niet worden gebruikt voor smeermiddelen, brandstof voor dieselmotoren of brandstof voor straalmotoren.

- [0005] Derhalve is er, ten aanzien van de bovenstaande nadelen van de Fischer-Tropsch- en MTG-processen, behoefte aan een proces waarmee gewenste Fischer-Tropsch-aardolieproducten geproduceerd kunnen worden terwijl de  $\text{CO}_2$ -emissies, die
- 20 gewoonlijk worden gegenereerd tijdens de productie van dergelijke producten, significant worden verminderd.

- [0006] 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 be-
- 25 schouwd. Een schema van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces wordt getoond in figuur 1. Een voedingsstroom 11, die  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  omvat, wordt toegevoerd aan een reactor 13 voor de vorming van synthesesgas. Hoewel de voedingsstroom 11 wordt weergegeven als een enkele stroom kan het wenselijk zijn om de voeding als meerdere afzonderlijke stromen toe te voeren. In feite kan het, daar het ongewenst is om  $\text{O}_2$  en
- 30  $\text{CH}_4$  voor het toevoeren aan de reactor 13 voor het vormen van synthesesgas te mengen, bijzonder voordelig zijn om ten minste de  $\text{O}_2$  en  $\text{CH}_4$  als afzonderlijke stromen toe te voeren. Uit de reactor 13 voor de vorming van synthesesgas wordt een synthesesgasstroom 14, die  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  omvat, geproduceerd en toegevoerd aan een Fischer-

Tropsch-reactor 15. Er wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd teneinde een Fischer-Tropsch-productstroom 16 te produceren die wordt toegevoerd aan een eerste scheider 17. De eerste scheider 17 scheidt de Fischer-Tropsch-productstroom in een stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd, welke CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> omvat, en een  
 5 koolwaterstof-productstroom 22, die in hoofdzaak C<sub>5</sub><sup>+</sup> vloeistoffen met kleine hoeveelheden opgeloste C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> gasvormige producten omvat. De stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd kan worden teruggevoerd naar een stroom 21 en worden gemengd met het synthesesgas 14 voordat dit de Fischer-Tropsch-reactor 15 binnengaat. Daarnaast kan een gedeelte van de stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd worden verwijderd  
 10 in een afvoerstroom 19, waar de overmaat CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> wordt afgefakkeld of wordt gebruikt als brandstof met een laag BTU.

[0007] Het genereren van CO<sub>2</sub>-emissies uit Fischer-Tropsch-processen 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 bij-  
 15 voorbeeld synthesesgas (d.w.z. een 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 nCH<sub>2</sub>. Terwijl deze formule nauwkeurig monoalkeenproducten definieert, definieert deze slechts bij benadering C<sub>5</sub><sup>+</sup> paraffine-producten. De waarde  
 20 van n (d.w.z. het gemiddelde 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 afhankelijk van het gemiddelde koolstofgetal (n) van het product en bedraagt ongeveer  
 25 2,0, zoals bepaald door de volgende reactievergelijking:



waarbij nCH<sub>2</sub> gebruikelijke Fischer-Tropsch-reactieproducten, zoals bijvoorbeeld alke-  
 30 nen en paraffinen, voorstelt.

[0008] 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  $\text{CO}_2$  en methaan:  $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ ; en partiële oxidatie onder toepassing van zuurstof:  $\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ .

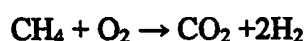
[0009] Hoewel de bovenstaande algemene reacties de basisreacties zijn die worden  
 5 gebruikt voor het produceren van synthesesgas is de verhouding van waterstof tot koolmonoxide die wordt geproduceerd door de bovenstaande reacties niet altijd geschikt voor de gewenste Fischer-Tropsch-omzettingsverhouding 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  
 10 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 ver-  
 15 houding 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  
 20 voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen.

[0010] In het algemeen wordt het gehalte van koolstof in methaan dat wordt omgezet in zwaardere koolwaterstofproducten in Fischer-Tropsch/GTL-processen geschat op ongeveer 68%. De resterende 32% van de koolstof blijft dus achter en vormt significante hoeveelheden  $\text{CO}_2$ . Hoewel deze geschatte waarden werden verschaft voor een  
 25 GTL-installatie waarbij cryogene luchtscheiding, een autothermische reformeerinrichting, een Fischer-Tropsch-eenheid met een suspensiebed en een hydrokraker voor het omzetten van zware was in verkoopbare producten werden toegepast vertonen GTL-installaties waarbij alternatieve technologieën worden toegepast overeenkomstige efficiënties van de koolstofomzetting en  $\text{CO}_2$ -emissies. Een gedetailleerde beschrijving van  
 30 de bovenstaande schattingen wordt beschreven in "CO<sub>2</sub> Abatement in GTL Plant: Fischer-Tropsch Synthesis", verslag #PH3/15, november 2000, gepubliceerd door IEA Greenhouse Gas R&D Programme, dat in zijn geheel hierin als ingelast dient te worden beschouwd.

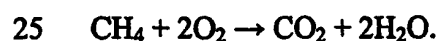
[0011] In de commerciële praktijk kan met een hoeveelheid stoom die wordt toegevoerd aan een partiële oxidatie-reformeerinrichting de vorming van koolstof worden geregeld. Op overeenkomstige wijze kunnen bepaalde hoeveelheden CO<sub>2</sub> worden getolereerd in de voeding. Dus zelfs hoewel partiële oxidatie de reactie is die de voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen kunnen alle bovenstaande reacties, in enige mate, voorkomen in een oxidatie-reformeerinrichting. 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<sub>2</sub> in aanzienlijke mate wordt verwijderd.

[0012] Tijdens de partiële oxidatie wordt kooldioxide 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<sub>2</sub> vormt. De reactie van methaan met zuurstof waarbij CO<sub>2</sub> wordt gevormd wordt in het algemeen weergegeven door de volgende reacties

20

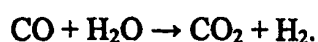


en



[0013] 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 CO<sub>2</sub> wordt gevormd in een water-gas-verschuivingsreactie die wordt weergegeven met de volgende algemene reactie:

30



[0014] Er wordt dus onvermijdelijk een significante hoeveelheid CO<sub>2</sub> gevormd tijdens de omzetting van methaan in transportbrandstoffen en smeermiddelen volgens het Fischer-Tropsch-proces. De CO<sub>2</sub> die wordt geproduceerd tijdens het Fischer-Tropsch-proces verlaat het Fischer-Tropsch/GTL-proces in een staartgas dat de  
5 Fischer-Tropsch-eenheid verlaat. Staartgassen die een Fischer-Tropsch/GTL-proces verlaten omvatten alle gassen die onverbruikt blijven door het Fischer-Tropsch-proces.

[0015] De bovenstaande vergelijkingen vertegenwoordigen algemene stoichiometrische vergelijkingen; ze weerspiegelen geen optimale samenstelling van het synthesesgas voor de kinetiek of selectiviteit van een Fischer-Tropsch-reactie. Verder worden, afhankelijk van de aard van de Fischer-Tropsch-katalysator, verhoudingen van synthesesgas 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 waterstof tot koolmonoxide van ongeveer 2,0 vertonen wordt het beperkende reagens, gewoonlijk H<sub>2</sub>, het  
10 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.

[0016] Ten aanzien van de bovenstaande bespreking is er dringend behoefte aan  
20 een werkwijze waarmee gewenste producten van het Fischer-Tropsch/GTL-proces geproduceerd kunnen worden terwijl de CO<sub>2</sub>-emissies die in het algemeen zijn geassocieerd met Fischer-Tropsch/GTL-verwerking worden verminderd.

### Samenvatting van de uitvinding

25

[0017] De onderhavige uitvinding voldoet aan de bovenstaande doelen doordat een werkwijze wordt verschaft waarmee niet alleen CO<sub>2</sub>-emissies worden verminderd, maar ook gewenste Fischer-Tropsch/GTL-aardolieproducten worden geproduceerd.

[0018] De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding vermindert CO<sub>2</sub>-emissies  
30 door het omzetten van ten minste een gedeelte van het CO<sub>2</sub> dat wordt uitgestoten door een Fischer-Tropsch-proces in extra CO, dat omgezet kan worden in koolwaterstoffen. Meer in het bijzonder vermindert de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding CO<sub>2</sub>-emissies door het laten reageren van waterstof-bijproduct, dat wordt gevormd tij-

dens het reformeren van Fischer-Tropsch-nafta, met  $\text{CO}_2$  in een voedingsstroom in een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie voor het omzetten van het  $\text{CO}_2$  in extra CO, dat omgezet kan worden in koolwaterstoffen. Dus een belangrijk voordeel van de onderhavige uitvinding is dat het gewenste Fischer-Tropsch/GTL-aardolieproducten  
 5 kan produceren en goedkoop  $\text{CO}_2$ -emissies kan verminderen die worden geproduceerd tijdens de productie van dergelijke producten zonder dat dure maatregelen voor het verminderen van  $\text{CO}_2$  toegepast hoeven te worden.

[0019] In het bijzonder omvat een werkwijze volgens de onderhavige uitvinding voor het verminderen van  $\text{CO}_2$ -emissies uit een Fischer-Tropsch-installatie het toevoe-  
 10 ren van synthesegas aan een Fischer-Tropsch-reactor en het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesegas voor het verkrijgen van een Fischer-Tropsch-product en  $\text{CO}_2$ . Ten minste een gedeelte van het  $\text{CO}_2$  wordt van de Fischer-tropsch-reactor toegevoerd aan ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesegas of het synthesegas dat wordt toegevoerd aan de  
 15 Fischer-Tropsch-reactor. De werkwijze omvat verder het verkrijgen van nafta uit het Fischer-tropsch-product en het toevoeren van de nafta aan een reformeerinrichting voor nafta. De nafta wordt vervolgens gereformeerd, waarbij waterstof-bijproduct en  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$  product worden geproduceerd. Ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct wordt vervolgens toegevoerd aan de voedingsstroom die wordt toegevoerd aan de  
 20 reactor voor de vorming van synthesegas, waarbij ten minste een gedeelte van het  $\text{CO}_2$  in de voedingsstroom door middel van een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie wordt omgezet in extra CO. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor omgezet in koolwaterstoffen.

[0020] Volgens een ander aspect van de uitvinding omvat een werkwijze voor het  
 25 verminderen van  $\text{CO}_2$ -emissies uit een Fischer-Tropsch/GTL-installatie het toevoeren van synthesegas, dat CO,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  omvat, aan een Fischer-Tropsch-reactor. Vervolgens wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd op het synthesegas teneinde een Fischer-Tropsch-product te produceren. Het Fischer-Tropsch-product wordt vervolgens gescheiden in CO,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  dat niet heeft gereageerd, een  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  product met een ver-  
 30 houding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0, nafta en een  $\text{C}_{10}^+$  product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0. De CO,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  die niet hebben gereageerd worden vervolgens teruggevoerd naar ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesegas welke

- het synthesesgas produceert of het synthesesgas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor. De nafta wordt vervolgens gereformeerd voor het genereren van waterstof-bijproduct en  $C_6$ - $C_{10}$  product met een verhouding van waterstof tot koolstof lager dan ongeveer 2,0. Het waterstof-bijproduct wordt vervolgens gemengd met de voedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van het  $CO_2$  die wordt uitgestoten door de Fischer-Tropsch-reactor en wordt teruggevoerd naar de voedingsstroom, of  $CO_2$  die anderszids aanwezig is in de voedingsstroom, wordt omgezet in extra CO door middel van een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor omgezet in koolwaterstoffen.
- 10 [0021] Volgens nog een ander aspect van de uitvinding omvat een werkwijze voor het verminderen van  $CO_2$ -emissies van een Fischer-Tropsch/GTL-proces het toevoeren van synthesesgas, dat CO,  $H_2$  en  $CO_2$  omvat, aan een Fischer-Tropsch-reactor. Vervolgens wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd op het synthesesgas teneinde een Fischer-Tropsch-product te verkrijgen. Het Fischer-Tropsch-product wordt vervolgens
- 15 toegevoerd aan een eerste scheider, waar het product wordt gescheiden in CO,  $H_2$  en  $CO_2$  dat niet heeft gereageerd en koolwaterstofproducten. Ten minste een gedeelte van de CO,  $H_2$  en  $CO_2$  die niet heeft gereageerd wordt vervolgens teruggevoerd naar ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesesgas, welke het synthesesgas produceert, of het synthesesgas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor. Ten minste een gedeelte van de koolwaterstofproducten, die zijn afgescheiden van het Fischer-Tropsch-product, wordt vervolgens
- 20 naar een tweede scheider gevoerd. In de tweede scheider worden de koolwaterstofproducten gescheiden in  $C_1$ - $C_5$  product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0 en een  $C_{10}^+$  product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0. Daarnaast wordt nafta afgescheiden van de koolwaterstofproducten in de tweede scheider. Ten minste een gedeelte van de nafta wordt toegevoerd aan een reformeerinrichting voor nafta. Waterstof-bijproduct wordt gevormd door het reformeren van de nafta in de reformeerinrichting voor nafta voor het produceren van een  $C_6$ - $C_{10}$  product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder
- 25 dan ongeveer 2,0. Ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct, gevormd tijdens het reformeren van nafta, wordt gemengd met de voedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van het  $CO_2$  dat wordt uitgestoten door het Fischer-Tropsch-proces, of anderszids aanwezig is in de voedingsstroom, wordt omgezet in extra CO door middel
- 30

van een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie die wordt aangedreven door het waterstof-bijproduct. Tenslotte wordt het extra CO in de Fischer-Tropsch-reactor omgezet in koolwaterstoffen.

## 5 Korte beschrijving van de figuren van de tekening

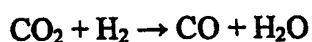
[0022]      Figuur 1 is een schematisch aanzicht van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces.

[0023]      Figuur 2 is een schematisch aanzicht van een voorkeursuitvoeringsvorm  
10 van een Fischer-Tropsch-proces volgens de onderhavige uitvinding.

## Gedetailleerde beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvormen

[0024]      In de onderhavige uitvinding wordt ten minste een gedeelte van het CO<sub>2</sub> dat  
15 wordt uitgestoten door een Fischer-Tropsch-proces omgezet in extra CO dat kan worden omgezet in koolwaterstoffen. De omzetting van CO<sub>2</sub> in extra CO vereist een extra waterstofbron zodat een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie kan plaatsvinden. Een geschikte omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie wordt weergegeven door de volgende algemene reactie:

20



[0025]      De waterstof voor de bovenstaande water-gas-verschuivingsreactie wordt gevormd door het omzetten van ten minste een gedeelte van een C<sub>5</sub><sup>+</sup> Fischer-Tropsch-product in aromaten, waarbij waterstof-bijproduct wordt gevormd. Een gebruikelijke  
25 C<sub>8</sub>-paraffine-reactie die demonstreert hoe waterstof-bijproduct kan worden gevormd door het omzetten van een Fischer-Tropsch-product in aromaten is als volgt:



30

[0026]      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 platina, aluminiumoxide, een halogeen (gewoonlijk chloor), rhenium, iridium, mengsels daarvan en dergelijke omvat. De katalysator in gebruikelijke reformeringsprocessen wordt ge-  
5      woonlijk blootgesteld aan zwavel voordat deze wordt toegepast bij de reactie. De des-  
kundige stelt gebruikelijke reformeringskatalysatoren gewoonlijk bloot aan zwavel  
voordat deze worden toegepast in de reactie teneinde een in hoge mate selectieve om-  
zetting van  $C_8$ - tot  $C_{10}$ -paraffinen in aromaten te verkrijgen. De tweede klasse van  
nafta-reformeringsprocessen wordt aangeduid als "niet-zure zeolietische reformerings-  
10      processen", zoals bijvoorbeeld AROMAX® reformeringsprocessen. Bij niet-zure  
zeolietische reformeringsprocessen wordt een katalysator gebruikt die ten minste pla-  
tina, een niet-zure zeoliet (gewoonlijk een zeoliet van het L-type), kalium, barium,  
mengsels daarvan en dergelijke omvat. In het algemeen worden niet-zure zeolietische  
katalysatoren voor de toepassing niet blootgesteld aan zwavel. Daarnaast zijn niet-zure  
15      zeolietische katalysatoren in hoge mate selectief voor de omzetting van hexaan en  
heptaan in aromaten.

[0027]      Bij de onderhavige uitvinding kan een van de bovenstaande of kunnen  
beide bovenstaande nafta-reformeringsprocessen worden toegepast. Aromaat-rijke pro-  
ducten, met lage verhoudingen van waterstof tot koolstof, zoals bijvoorbeeld lager dan  
20      ongeveer 2,0, die zijn geproduceerd met de bovenstaande reformeringsprocessen kun-  
nen bij verscheidene toepassingen worden toegepast. Geschikte toepassingen voor der-  
gelijke aromatische producten omvatten, maar zijn niet beperkt tot, mengcomponenten  
met een hoog octaangetal voor benzine, benzeen voor toepassing als chemicaliën, in het  
bijzonder voor de productie van cyclohexaan, ethylbenzeen en/of cumeen, toluen voor  
25      toepassing als chemicalie en xyleen voor toepassing als chemicaliën, in het bijzonder  
voor de productie van paraxyleen.

[0028]      De verwijdering van waterstof uit Fischer-Tropsch-producten zorgt ervoor  
dat het netto  $C_5^+$  product een lagere stoichiometrische verhouding van waterstof tot  
koolstof vertoont. Dat wil zeggen dat zelfs hoewel de aanvankelijke verhouding van  
30      waterstof tot koolstof van het vrije synthesegas ongeveer 2,0 is, na de omzetting van  
een gedeelte van het Fischer-Tropsch-product in aromaten de stoichiometrische ver-  
houding 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 la-

ger 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. In uitvoeringsvormen vertoont het  $C_6$ - $C_{10}$  gedeelte van het  $C_5^+$  product een verhouding 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.

[0029] 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.

[0030] Ten minste een gedeelte van de waterstof van de vorming van aromaten wordt gebruikt om te reageren met ten minste een gedeelte van het  $CO_2$  dat wordt gevormd tijdens het GTL-proces. Het gedeelte van het  $CO_2$  dat men laat reageren met het waterstof-bijproduct kan afkomstig zijn van de stap van de vorming van het synthegas of de Fischer-Tropsch-stap, maar is bij voorkeur afkomstig van de Fischer-Tropsch-stap. De  $CO_2$ -rijke stroom kan ofwel een niet gecondenseerd effluens van het Fischer-Tropsch-proces zijn ofwel, als alternatief, kan een stroom met een hoge  $CO_2$ -concentratie worden verkregen door het extraheren van  $CO_2$  uit de  $CO_2$ -rijke stroom. De afscheiding van  $CO_2$  van andere gassen is bekend in de industrie en kan tot stand worden gebracht met een adsorptiemiddel of absorptiemiddel dat gewoonlijk wordt toegepast 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 toegepast als de toepassing van aminen ongewenst is.

[0031] Het is ook belangrijk om een gasvormige voeding met een laag zwavelgehalte voor het proces van de vorming van syngas te verschaffen. Dit kan gewoonlijk

worden gedaan door het toepassen 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  
 5 adsorptiemiddel dat de voorkeur heeft omdat dit selectief zwavelspecies verwijderd zonder dat CO<sub>2</sub> in aanzienlijke mate wordt verwijderd.

[0032] Het CO<sub>2</sub> dat wordt gegenereerd door het Fischer-Tropsch-proces, of anderzijds aanwezig is in de voedingsstroom, kan worden omgezet in extra CO, dat vervolgens kan worden omgezet in koolwaterstoffen, door het laten reageren van het CO<sub>2</sub> met  
 10 waterstof-bijproduct voordat, tijdens of nadat de voedingsstroom wordt toegevoerd aan de reactor voor het vormen van synthesesgas. In uitvoeringsvormen kan men het CO<sub>2</sub> in een afzonderlijke reactor met waterstof-bijproduct laten reageren voordat het de reactor voor de vorming van synthesesgas binnengaat, of kan dit tot stand worden gebracht door het toevoeren van zowel het waterstof-bijproduct als de voedingsstroom aan de synthesesgasreactor. Dit laatste heeft meer voorkeur omdat het goedkoper is dan het laten  
 15 reageren in een afzonderlijke reactor.

[0033] Waterstof dat wordt geproduceerd in het nafta-reformeringsproces bevat vaak significante hoeveelheden C<sub>2</sub>+ 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 hoofd-  
 20 nafta-reformeerinrichting te verwerken. Op overeenkomstige wijze geldt dat als er significante C<sub>2</sub>+ 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<sub>2</sub>+ koolwaterstoffen in syngas, methaan en  
 25 water en daarbij de kooksvorming te vermijden die anderzijds zou optreden. Een gebruikelijk pre-reformeringsproces wordt bijvoorbeeld in US 6114400 beschreven, waarvan de gehele beschrijving voor alle doeleinden hierin als ingelast dient te worden beschouwd.

[0034] Stapsgewijze stoom-methaan-reformeringsprocessen waarbij een pre-reformeerinrichting wordt toegepast omvatten gewoonlijk een adiabatische pre-reformerings-  
 30 reactor die een zeer actieve nikkel-katalysator bevat, voor het reformeren van zwaardere koolwaterstoffen in de voeding (en een gedeelte van het methaan, indien aanwezig) voor het verkrijgen van een mengsel van methaan, waterstof, koolmonoxide, kool-

dioxide en stoom. Dit pre-reformingsproduct wordt vervolgens verder verwerkt in een reformeerinrichting, waarbij een ruw synthesegasproduct wordt geproduceerd.

[0035] Een ander type stapsgewijs reformeringsproces maakt gebruik van een met gas verhitte reformeerinrichting (GHR), gevolgd door een autothermische reformeerinrichting. De GHR is een soort van warmteuitwisselaar-reformeerinrichting waarbij het hete ruwe synthesegas van de autothermische reformeerinrichting de warmte levert voor de eerste reformeringsstap in de GHR.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] Hoewel gewonnen waterstof uit synthesegassen 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 verminderen van  $CO_2$ -emissies van een Fischer-Tropsch-proces.

[0039] Daarnaast kan het wenselijk zijn, hoewel het de voorkeur heeft om waterstof te gebruiken dat is gegenereerd tijdens het reformeren van nafta, om waterstof uit

andere bronnen te verschaffen. Dus in een afzonderlijke uitvoeringsvorm van de uitvinding wordt waterstof dat is gegenereerd tijdens het reformeren van nafta aangevuld met waterstof uit andere bronnen.

[0040] Een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt weergegeven in figuur 2. In deze uitvoeringsvorm wordt een voedingsstroom 11, die  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  omvat, toegevoerd aan een reactor 13 voor de vorming van synthesesgas. Reactor 13 bevat een pre-reformingssectie voor het omzetten van  $\text{C}_2+$  koolwaterstoffen. Het zwavelgehalte van de voedingen wordt geregeld tot minder dan ongeveer 1 ppm door toepassing van gebruikelijke adsorptie- of absorptieprocessen, een combinatie daarvan of dergelijke. Hoewel voedingsstroom 11 wordt weergegeven als een enkele stroom kan het wenselijk zijn om de voeding als meerdere afzonderlijke stromen toe te voeren. In feite kan het, omdat het ongewenst is om  $\text{O}_2$  en  $\text{CH}_4$  voor het toevoeren aan de reactor 13 voor het vormen van synthesesgas te mengen, bijzonder voordelig zijn om ten minste de  $\text{O}_2$  en  $\text{CH}_4$  in afzonderlijke stromen toe te voeren. Een synthesesgasstroom 14, die  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  omvat, wordt geproduceerd uit de reactor 13 voor het vormen van synthesesgas en toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor 15. Er wordt een Fischer-Tropsch-proces uitgevoerd teneinde een Fischer-Tropsch-productstroom 16 te produceren die wordt toegevoerd aan een eerste scheider 17.

[0041] De eerste scheider 17 scheidt de Fischer-Tropsch-productstroom in een stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd, welke  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  omvat, en een koolwaterstofproductstroom 22, die in hoofdzaak  $\text{C}_5^+$  vloeistoffen met kleine hoeveelheden opgeloste gasvormige  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  producten omvat. De stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd kan worden teruggevoerd in een stroom 20 om gemengd te worden met de voedingsstroom 11 of kan worden teruggevoerd in een stroom 21 om gemengd te worden met het synthesesgas 14 voordat dit de Fischer-Tropsch-reactor 15 binnengaat. Daarnaast kan een gedeelte van de stroom 18 met gas dat niet heeft gereageerd worden verwijderd in een afvoerstream 19, waar de overmaat  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}_2$  worden afgefakkeld of worden gebruikt als brandstof met een laag BTU. De koolwaterstofproductstroom 22 gaat een tweede scheider 23 binnen.

[0042] De tweede scheider 23 scheidt de koolwaterstofproductstroom 22 in een  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  productstroom 24, waarbij het  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$  product een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0 heeft, een naftastroom 25 en een  $\text{C}_{10}^+$  productstroom 26, waarbij het  $\text{C}_{10}^+$  product een verhouding van waterstof tot koolstof in de buurt van

ongeveer 2,0 heeft. Water dat wordt geproduceerd tijdens de Fischer-Tropsch-reactie wordt eveneens in deze scheidingsstap verwijderd. De naftastroom 25 gaat een reformeerinrichting 27 voor nafta binnen.

[0043] De reformeerinrichting 27 voor nafta reformeert de naftastroom 25, waarbij  
5 een C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> productstroom 28, waarbij het C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> product een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0 heeft, en een waterstof-bijproductstroom 29 worden gegenereerd. De waterstof-bijproductstroom 29 wordt teruggevoerd en gemengd met de voedingsstroom 11, en eventueel de stroom 20 met gas dat niet heeft gereageerd. Het waterstof-bijproduct reageert volgens een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie met het CO<sub>2</sub> dat aanwezig is in de voedingsstroom 11 en de stroom  
10 20 met gas dat niet heeft gereageerd, waarbij ten minste een gedeelte van het CO<sub>2</sub> dat wordt gegenereerd door het Fischer-Tropsch-proces, of die anderzijds aanwezig is in de voedingsstroom 11, wordt omgezet in extra CO dat kan worden omgezet in koolwaterstoffen. De toevoeging van H<sub>2</sub> aan de voeding naar de reactor voor het vormen van  
15 syngas maakt het mogelijk dat grotere hoeveelheden CO<sub>2</sub> teruggevoerd kunnen worden naar reactor 13 en minder hoeft te worden afgefakkeld of worden gebruikt als brandstof met een laag BTU, waarbij aldus CO<sub>2</sub>-emissies worden verminderd.

[0044] 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, zonder af te wijken van de geest en de omvang van de bijgevoegde conclusies.  
20

## Gewijzigde conclusies

1. Werkwijze voor het verminderen van CO<sub>2</sub>-emissies uit een Fischer-Tropsch-installatie, waarbij de werkwijze omvat:
  - 5 a) het toevoeren van synthesegas aan een Fischer-Tropsch-reactor;
  - b) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesegas voor het verkrijgen van een Fischer-Tropsch-product en CO<sub>2</sub>;
  - c) het toevoeren van ten minste een gedeelte van de CO<sub>2</sub> van de Fischer-Tropsch-reactor aan ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor
  - 10 de vorming van synthesegas die synthesegas produceert of het synthesegas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor;
  - d) het verkrijgen van nafta uit het Fischer-Tropsch-product;
  - e) het toevoeren van de nafta aan een reformeerinrichting voor nafta;
  - f) het reformeren van de nafta in de reformeerinrichting voor nafta, waarbij een
  - 15 waterstof-bijproduct en een C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> product worden geproduceerd;
  - g) het toevoeren van ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct, gegenereerd tijdens het reformeren van nafta, aan de voedingsstroom die wordt toegevoerd aan de reactor voor het vormen van synthesegas, waarbij ten minste een gedeelte van de CO<sub>2</sub> in de voedingsstroom wordt omgezet in extra CO, door een omgekeerde water-gas-
  - 20 verschuivingsreactie; en
  - h) het omzetten van de extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, die verder het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> dat niet heeft gereageerd en koolwaterstofproducten
- 25 omvat.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of conclusie 2, die verder het scheiden van de koolwaterstofproducten in een C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0, nafta en een C<sub>10</sub><sup>+</sup> product, waarbij het C<sub>10</sub><sup>+</sup>
- 30 product een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 heeft, omvat.
4. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0, waarbij het via Fischer-

Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

5. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een stoichiometrische verhouding  
5 van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 1,95, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

6. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een stoichiometrische verhouding  
10 van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 1,90, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

7. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6-C_{10}$  portie dat een  
15 stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke lager is dan een  $C_{10}^+$  portie, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

8. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6-C_{10}$  portie dat een  
20 stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke ongeveer 0,1 eenheden lager is dan een  $C_{10}^+$  portie, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

9. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6-C_{10}$  portie dat een  
25 stoichiometrische verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke ongeveer 0,25 eenheden lager is dan een  $C_{10}^+$  portie, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van een van de conclusies 1-3.

10. Aromaten-rijk product, met een verhouding van waterstof tot koolstof van  
30 minder dan ongeveer 2,0, geproduceerd door de stap van het reformeren van nafta van de werkwijze volgens een van de conclusies 1-3.

11. Werkwijze voor het verminderen van CO<sub>2</sub>-emissies uit een Fischer-Tropsch/GTL-installatie, waarbij de werkwijze omvat:

- a) het toevoeren van synthesesgas, dat CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> omvat, aan een Fischer-Tropsch-reactor;
- 5 b) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesesgas voor het produceren van een Fischer-Tropsch-product;
- c) het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> dat niet heeft gereageerd, een C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0, nafta en een C<sub>10</sub><sup>+</sup> product met een verhouding van waterstof tot
- 10 koolstof van ongeveer 2,0;
- d) het terugvoeren van de CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> die niet heeft gereageerd aan ten minste een voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor de vorming van synthesesgas die het synthesesgas produceert of het synthesesgas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor;
- 15 e) het reformeren van de nafta voor het genereren van een waterstof-bijproduct en een C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0; en
- f) het mengen van het waterstof-bijproduct met de voedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van de CO<sub>2</sub> die wordt uitgestoten uit de Fischer-Tropsch-reactor en wordt
- 20 teruggevoerd naar de voedingsstroom, of CO<sub>2</sub> die anderzijds aanwezig is in de voedingsstroom, wordt omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie; en
- g) het omzetten van de extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.

25 12. Werkwijze volgens conclusie 11, die verder het scheiden van het Fischer-Tropsch-product onder toepassing van twee scheiders, een eerste scheider voor het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> dat niet heeft gereageerd en koolwaterstofproducten en een tweede scheider voor het scheiden van de koolwaterstofproducten in het C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> product, nafta en het C<sub>10</sub><sup>+</sup> product, omvat.

30

13. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

14. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 1,95, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

5

15. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 1,90, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

10

16. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6$ - $C_{10}$  portie dat een verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van een  $C_{10}^+$  portie van het product, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

15

17. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6$ - $C_{10}$  portie dat een verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke ongeveer 0,1 eenheden lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van een  $C_{10}^+$  portie van het product, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

20

18. Via Fischer-Tropsch verkregen product met een  $C_6$ - $C_{10}$  portie dat een verhouding van waterstof tot koolstof heeft welke ongeveer 0,25 eenheden lager is dan de verhouding van waterstof tot koolstof van een  $C_{10}^+$  portie van het product, waarbij het via Fischer-Tropsch verkregen product wordt geproduceerd volgens de werkwijze van conclusie 11 of conclusie 12.

25

19. Aromaten-rijk product, met een verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0, geproduceerd door de stap van het reformeren van nafta van de werkwijze volgens conclusie 11 of conclusie 12.

30

20. Werkwijze voor het verminderen van de  $CO_2$ -emissies van een Fischer-Tropsch/GTL-werkwijze, waarbij de werkwijze omvat:

- a) het toevoeren van synthesegas, dat CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> omvat, aan een Fischer-Tropsch-reactor;
- b) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces op het synthesegas voor het verkrijgen van een Fischer-Tropsch-product;
- 5 c) het toevoeren van het Fischer-tropsch-product aan een eerste scheider en het scheiden van het Fischer-Tropsch-product in CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> dat niet heeft gereageerd en koolwaterstofproducten die C<sub>5</sub><sup>+</sup> vloeistoffen omvatten;
- d) het terugvoeren van ten minste een gedeelte van de CO, H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> dat niet heeft gereageerd, dat is afgescheiden van het Fischer-Tropsch-product, naar ten minste een
- 10 voedingsstroom die wordt toegevoerd aan een reactor voor het vormen van synthesegas, die het synthesegas produceert, of het synthesegas dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor;
- e) het toevoeren van ten minste een gedeelte van de koolwaterstofproducten die zijn afgescheiden van het Fischer-Tropsch-product aan een tweede scheider;
- 15 f) in de tweede scheider, het afscheiden van een C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ten minste ongeveer 2,0 en het afscheiden van een C<sub>10</sub><sup>+</sup> product met een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 van de koolwaterstofproducten die worden toegevoerd aan de tweede scheider;
- g) in de tweede scheider, het afscheiden van nafta van de koolwaterstofproducten die
- 20 worden toegevoerd aan de tweede scheider;
- h) het toevoeren van ten minste een gedeelte van de nafta aan een reformeerinrichting voor nafta;
- i) het genereren van een waterstof-bijproduct door het reformeren van de nafta in de reformeerinrichting voor nafta voor het produceren van een C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> product met een
- 25 verhouding van waterstof tot koolstof van minder dan ongeveer 2,0;
- j) het terugvoeren van ten minste een gedeelte van het waterstof-bijproduct, gegenereerd tijdens het reformeren van nafta, om te worden gemengd met de voedingsstroom zodat ten minste een gedeelte van de CO<sub>2</sub> die wordt uitgestoten door het Fischer-Tropsch-proces, of anderzijds aanwezig is in de voedingsstroom, wordt
- 30 omgezet in extra CO door een omgekeerde water-gas-verschuivingsreactie die wordt aangedreven door het waterstof-bijproduct; en
- k) het omzetten van de extra CO in koolwaterstoffen in de Fischer-Tropsch-reactor.

**Fig 1** (voorkeurs uitvoering)

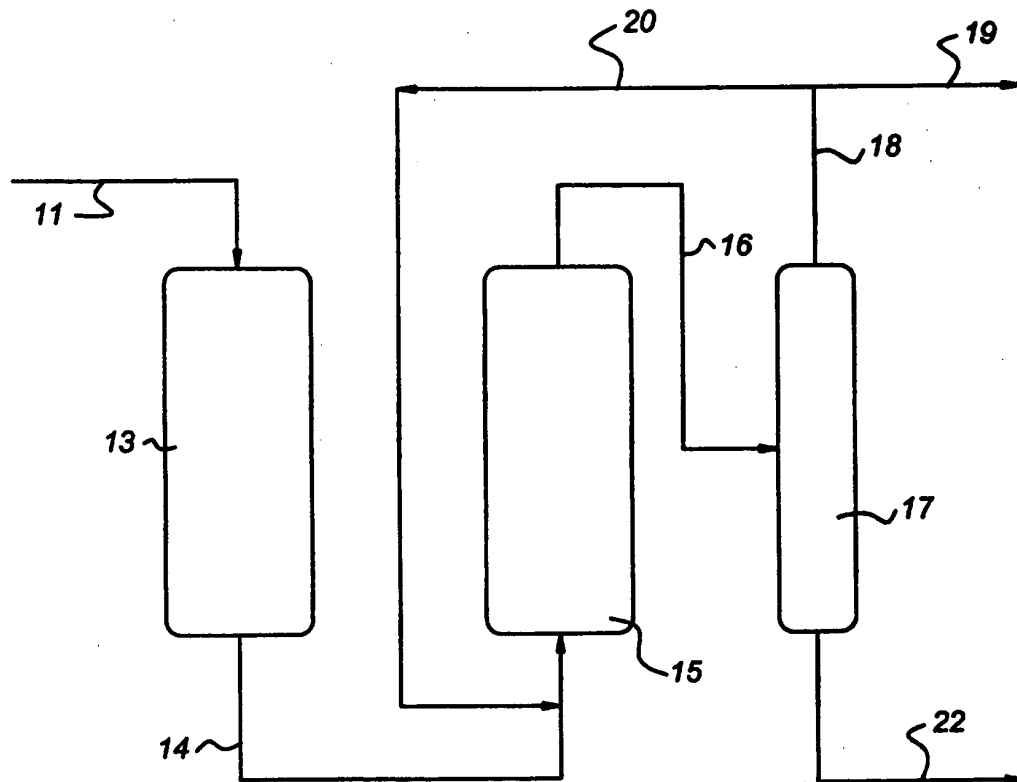
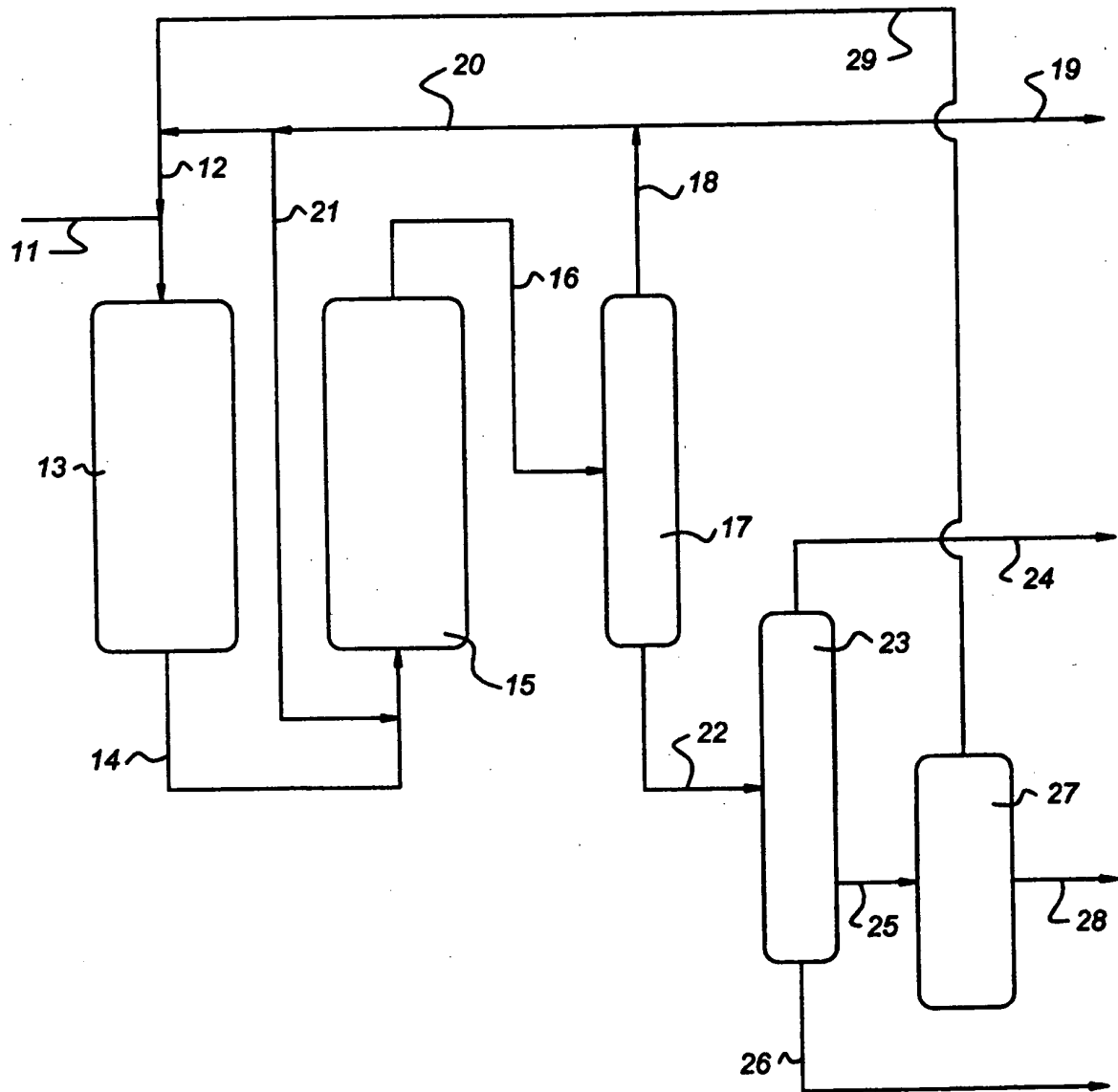


Fig 2



## RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

| Van belang zijnde literatuur |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |                                   |                                                                                              |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
| Categorie <sup>1</sup>       | 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",<br>US DEPT OF ENERGY REPORT, Pittsburgh, mei 1998<br>[online] [opgehaald op 27 april 2004]<br>Opgehaald van het internet <URL: <a href="http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/91029/91029_19/91029_19.pdf">http://www.fischer-tropsch.org/DOE/DOE_reports/91029/91029_19/91029_19.pdf</a><br>* p.3 regels 38-43; figuren 2.1 en 2.2; p.28 regels 1-10;<br>p.43 regels 1-6 * | 1-20                              | C07C1/04<br>C10G2/00                                                                         |
| A                            | US-A-5 763 716 (RENTECH), 9 juni 1998<br>* samenvatting; figuren *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1-20                              | Onderzochte gebieden van de techniek, gedefinieerd volgens IPC 7<br><br>C07C<br>C10G<br>C01B |
| A                            | EP-B-112 613 (ENGELHARD), 6 maart 1991<br>* p. 88 regels 20-26; figuur 7 *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 1-20                              | Computerbestanden<br>EPO-Internal<br>WPI<br>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: <sup>2</sup>

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 27 april 2004

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

<sup>1</sup> Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

<sup>2</sup> 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 voorrrangs- 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.1023136**

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<br>genoemd octrooi-<br>geschrift |    | datum van<br>publikatie | overeenkomend(e)<br>geschrift(en) |   | datum van<br>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<br>genoemd octrooi-<br>geschrift | datum van<br>publikatie | overeenkomend(e)<br>geschrift(en) | datum van<br>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              |

---