



(10) **DE 10 2011 014 971 A1** 2012.08.23

(12) **Offenlegungsschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2011 014 971.6**

(22) Anmeldetag: **24.03.2011**

(43) Offenlegungstag: **23.08.2012**

(51) Int Cl.: **C07C 1/04 (2011.01)**

(30) Unionspriorität:
13/024,925 **10.02.2011** **US**

(74) Vertreter:
Hoefer & Partner, 81543, München, DE

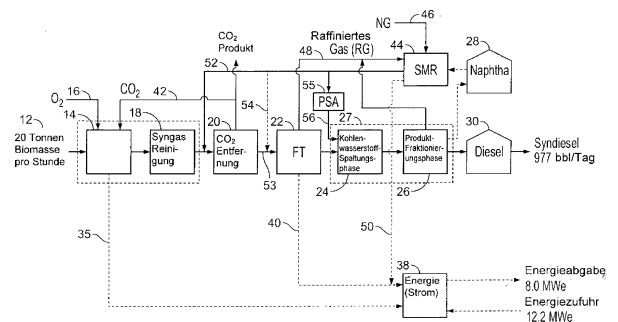
(71) Anmelder:
Kresnyak, Steve, Calgary, Alberta, CA

(72) Erfinder:
**Kresnyak, Steve, Calgary, Alberta, CN; Giles,
Timothy William, Calgary, Alberta, CN**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verbesserung des Fischer-Tropsch-Prozesses für die Kohlenwasserstoff-Kraftstoff-Formulierung**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen verbesserten Fischer-Tropsch-Prozess für die Synthese von schwefelfreien, sauber brennenden, grünen Kohlenwasserstoff-Brennstoffen, von denen Beispiele Syndiesel und Flugbenzin sind. Naphtha wird in einem Wasserstoff-Generator zerstört und als Einsatzmaterial an einen Syngas-Reaktor (FT) zurückgeführt, um die Produktion von Syndiesel vom Reaktor zu verbessern. Eine weitere Variation beinhaltet einen zweiten Wasserstoff-Generator, der leichtes Kohlenwasserstoffgas für die Umsetzung in Wasserstoff und Kohlenmonoxid erfasst, welches für den Fischer-Tropsch-Reaktor ergänzend wirkt. Das Ergebnis ist eine erhebliche Steigerung des Volumens an formuliertem Syndiesel. Die Spezifikation kennzeichnet ferner ein System zur Ausführung des Prozesses.



Beschreibung

TECHNISCHES GEBIET

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Modifikation der Fischer-Tropsch-Sequenz von Vorgängen, einschließlich dem Fischer-Tropsch-Prozess zur Herstellung von Kohlenwasserstoff-Brennstoffen auf effiziente Weise.

TECHNISCHER HINTERGRUND

[0002] Gemäß dem Stand der Technik ist der Fischer-Tropsch-Prozess bisher seit Jahrzehnten eingesetzt worden, um die Formulierung von Kohlenwasserstoffen zu unterstützen. In den letzten Jahren ist dies im Hinblick auf eskalierende Umweltbedenken bezüglich der Umweltverschmutzung zusammen mit den zunehmenden Kosten der Kohlenwasserstoffexploration und -raffination zum Problem geworden. Die Haupthersteller in diesem Bereich haben den Stand der Technik in diesem technologischen Bereich mit einer Reihe von patentierten Fortschritten und anhängigen Anmeldungen in Form von Veröffentlichungen erweitert.

[0003] Gemäß dem Stand der Technik beinhaltet Fortschritte hinsichtlich der Rohmaterialien, die für den Fischer-Tropsch-Prozess Vorläufermaterialien darstellen, bisher z. B. Coal-to-Liquid (CTL), Bio-to-Liquid (BTL) sowie Gas-to-Liquid (GTL). Eins der insbesondere vorteilhaften Merkmale der Technologie von Bio oder Biomasse zu Liquid ist die Tatsache, dass diese eine Möglichkeit darstellt, nicht nur ein weniger kohlenstoffintensives Produkt herzustellen, sondern auch die Abfallstoffe von Biomassenmaterialien zu verwerten, wie z. B. Nebenprodukte der Forstwirtschaft, Bau- und andere Holzabfallprodukte, Humanabfälle oder Einsatzprodukte der Landwirtschaft, Nebenprodukte und Abfallprodukte. Wie allgemein bekannt ist, wandelt der Fischer-Tropsch-Prozess Wasserstoff und Kohlenmonoxid (allgemein auch als Syngas bekannt) in flüssige Kohlenwasserstoff-Brennstoffe um, wobei Beispiele davon synthetischer Diesel, Naphtha, Kerosin, Düsentreibstoff oder Flugbenzin und Paraffinwachs sind. Als vorausgehender Schritt wird die Kohle, das Gas oder die Biomasse, etc. unter Erhitzen und Beaufschlagen mit Druck thermisch in Gas umgewandelt, um das Syngas zu produzieren, was dazu führt, dass das Einsatzmaterial in Wasserstoff und Kohlenmonoxid umgewandelt wird. Als ein Ergebnis der Fischer-Tropsch-Technik sind die synthetischen Brennstoffe aus umweltfreundlicher Sicht sehr ansprechend, da diese von Paraffinnatur und im Wesentlichen frei von Verschmutzung sind. Dies trifft insbesondere im Fall der Dieselmotorsynthese zu, bei der das synthetische Produkt ideale Merkmale für Dieselmotoren, einschließlich extrem hoher Cetanwerte von > 70, geringfügiger Aromat- und Schwefelgehalte, zusätzlich zur Ermöglichung einer optimalen Verbrennung und nahezu emissionsfreiem Betrieb aufweisen. Synthetische Dieselmotorsynthese reduzieren Stickstoffoxid und Schwebstoffe erheblich im Vergleich zu Dieselmotorsynthese auf Petroleumbasis.

[0004] Ein Beispiel jüngster Fortschritte, die in diesem technischen Gebiet erreicht wurden, schließt die Merkmale nach der Lehre des US-Patents Nr. 6,958,363, erteilt an Espinoza, et al. am 25. Oktober 2005 ein. In diesem Dokument sieht Espinoza et al. die Verwendung von Wasserstoff in einem GTL-Werk vor.

[0005] Im Wesentlichen lehrt das Patent einen Prozess zur Synthetisierung von Kohlenwasserstoffen, bei dem zunächst ein Synthesegasstrom in einem Syngas-Generator formuliert wird. Der Synthesegasstrom umfasst hauptsächlich Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Der Prozess beinhaltet das katalytische Umsetzen des Synthesegasstroms in eine Synthesereaktion zur Produktion von Kohlenwasserstoffen und Wasser, gefolgt von der Erzeugung eines wasserstoffreichen Stroms im Wasserstoff-Generator. Der Prozess deutet darauf hin, dass der Wasserstoff-Generator separat vom Syngas-Generator (supra) besteht und dass der Syngas-Generator entweder einen Prozess zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Olefinen, einen Prozess zur katalytischen Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen oder einen Prozess zur Raffination von Petroleum sowie einen Prozess zur Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu Kohlefäden umfasst. Der endgültige Schritt im Prozess beinhaltet im weitesten Sinne den Verbrauch von Wasserstoff aus dem wasserstoffreichen Strom, der in einem oder mehreren Prozessen produziert wurde, die aus diesen entstehen und den Wert der Kohlenwasserstoffe oder der Produktivität der Umsetzung der Kohlenwasserstoffe aus dem oben genannten zweiten Schritt erhöhen.

[0006] Obwohl es sich um einen nützlichen Prozess handelt, ist aus der Offenbarung von Espinoza et al. offensichtlich, dass eine deutliche Absicht besteht, Olefine, wie z. B. Ethylen und Propylen zur petrochemischen Verwendung sowie Aromate zur Benzinherstellung zu erzeugen. Weiterhin besteht ein reformierter Schritt, der angezeigt ist, um die Reformation von Naphtha-Einsatzmaterial einzuschließen, um ein Nettoüberschuss-Wasserstoffnebenprodukt zu erzeugen, welches dann in den Prozess rekombiniert wird. Das Naphtha wird

anschließend in Aromate für einen hyper-dynamischen Benzinmischbestand umgewandelt. Es besteht keine spezifische Erwägung und deshalb keine Diskussion über die effektive Zerstörung des Naphthas zu Zwecken der Verbesserung des Fischer-Tropsch-Prozesses, der wiederum zu einer erheblichen Steigerung der Kohlenwasserstoffsynthese führt.

[0007] Der Prozess nach Espinoza et al. stellt eine ausgezeichnete Gas-zu-Flüssigkeits-Prozessverknüpfung zur Benzinherstellung aus natürlichem Gas unter Anwendung der Naphtha-Reformation dar, um das Benzinprodukt zu erzeugen. Bei der Offenbarung wurde entdeckt, dass überschüssiger Wasserstoff dazu verwendet werden könnte, die Produktivität der Umwandlung zu verbessern.

[0008] Ein weiterer erheblicher Fortschritt in diesem technischen Bereich wird von Bayle et al. im US-Patent Nr. 7,214,720, erteilt am 8. Mai 2007, gelehrt. Der Verweis wird auf die Produktion von flüssigen Brennstoffen durch eine Konkatenation des Prozesses zur Behandlung eines Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterials gerichtet.

[0009] Es wird in der Offenbarung darauf hingewiesen, dass die flüssigen Brennstoffe mit dem organischen Material, typischerweise einer Biomasse, als ein festes Einsatzmaterial beginnen. Der Prozess beinhaltet eine Phase der Vergasung des festen Einsatzmaterials, eine Phase der Reinigung des Synthesegases und anschließend eine Phase zur Umsetzung des Synthesegases in einen flüssigen Brennstoff.

[0010] Die Patentinhaber deuten in Spalte 2 auf das wesentliche Merkmal dieser Technologie wie folgt hin: „Es wurde ein Prozess zur Produktion von flüssigen Brennstoffen entdeckt, beginnend mit einem festen Einsatzmaterial, welches das organische Material enthält, wobei:

- a) das feste Einsatzmaterial derart einer Vergasungsphase ausgesetzt wird, um das genannte Einsatzmaterial in ein Synthesegas, umfassend Kohlenmonoxid und Wasserstoff, umzuwandeln,
- b) das in Phase a) erhaltene Synthesegas einer Reinigungsbehandlung ausgesetzt wird, die eine Anpassung zur Erhöhung des Molverhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid, H₂/CO bis zu einem vorbestimmten Wert, bevorzugt zwischen 1,8 und 2,2 ausgesetzt wird,
- c) das in Phase b) erhaltene, gereinigte Synthesegas wird einer Umsetzungsphase ausgesetzt, welche die Implementierung einer Art von Fischer-Tropsch-Synthese umfasst, um das genannte Synthesegas in einen flüssigen Abfluss und einen gasförmigen Abfluss umzuwandeln,
- d) der in Phase c) erhaltene Abfluss wird derart fraktioniert, um wenigstens zwei Fraktionen zu erhalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus: einer gasförmigen Fraktion, einer Naphthafraktion, einer Kerosinfraktion sowie einer Gas-/Ölfraktion, und
- e) wenigstens ein Teil der Naphthafraktion in der Vergasungsphase zurückgeführt

wird.“

[0011] Trotz des Anerkennung verdienenden Verfahrens führt der Prozess insgesamt nicht zu einer erhöhten Produktion von Kohlenwasserstoffen. Der bei diesem Prozess erzeugte Naphtha-Rückführstrom wird in die Vergasungsphase eingeführt. Dies erhöht aber nicht direkt das Syngas-Volumen im Fischer-Tropsch-Reaktor, was zu erhöhten Volumen an produzierten Kohlenwasserstoffen führt, wenn man beachtet, dass das Einsatzmaterial für den Prozess erforderlich ist. Das Einführen von Naphtha in die Vergasungsphase wie von Bayle et al. gelehrt, bedeutet die Modifizierung des H₂/CO-Verhältnisses in der Vergasungsphase unter Anwendung eines Oxidierungsmittels, wie z. B. Wasserdampf und gasförmige Kohlenwasserstoff-Einsatzmaterialien, wie z. B. natürliches Gas mit dem zurückgeführten Naphtha, während die Massenrate des Kohlenmonoxids auf ein Maximum gebracht und eine ausreichende Temperatur über 1000°C bis 1500°C in der Vergasungsphase eingehalten wird, um die Umsetzung von Teeren und leichten Kohlenwasserstoffen auf ein Maximum zu bringen.

[0012] Im US-Patent Nr. 6,696,501, erteilt am 24. Februar 2004 an Schanke et al. wird ein optimaler Integrationsprozess für die Fischer-Tropsch-Synthese und Syngas-Produktion offenbart.

[0013] Unter anderem weist der Prozess die Umsetzung von natürlichem Gas oder von fossilen Brennstoffen zu höheren Kohlenwasserstoffen an, wobei das natürliche Gas oder die fossilen Brennstoffe mit Dampf und sauerstoffhaltigem Gas in einer Reformierungszone reagiert werden, um ein Synthesegas zu produzieren, das hauptsächlich Wasserstoff, Kohlenmonoxid sowie Kohlendioxid enthält. Das Synthesegas wird dann in einen Fischer-Tropsch-Reaktor gegeben, um eine Rohsynthese mit niedrigeren Kohlenwasserstoffen, Wasser und nicht umgesetztem Synthesegas zu produzieren. Anschließend wird der Rohsynthesestrom in einer Rückgewinnungszone zu einem Rohproduktstrom, das schwerere Kohlenwasserstoffe enthält, einem Wasserstrom sowie einem Restgasstrom, der die restlichen Bestandteile enthält, getrennt. Die Lehre sieht ebenfalls vor, dass

der Restgasstrom in einem separaten Dampfreformer reformiert wird, bevor dieser in den Fischer-Tropsch-Reaktor eingeführt wird.

[0014] Beim Verweis wird ein hoher Kohlenstoffdioxidstrom an einen ATR zurückgeführt, um die Effizienz des Kohlenstoffs im Prozess auf ein Maximum zu bringen. Die Lehre sieht weiterhin vor, dass der Hauptzweck des Reformierens und Zurückführens des Reststrom darin besteht, die niedrigeren Kohlenwasserstoffe in Kohlenmonoxid und Wasserstoff mit Dampf zu reformieren und da es nur wenige leichte Kohlenwasserstoffe gibt, erhöht der Zusatz von natürlichem Gas deshalb die Effizienz des Kohlenstoffs. Informationen über die Zerstörung von Naphtha in einem SMR oder ATR zum Erzeugen eines überschüssigen Volumens an Syngas mit anschließender Rückführung zum Maximieren der Kohlenwasserstoffproduktion wird nicht offenbart. Beim Verweis nach Schanke et al. haben sich die Patentinhaber hauptsächlich auf die Produktion des Syngases mit hohem Kohlenstoffgehalt in einer GTL-Umgebung unter Anwendung eines ATR als Rohsynthesestrom und auf das Reformieren des Syntheserestgases in einem SMR mit Zusatz von natürlichem Gas zum Erzeugen optimaler Bedingungen, die in den Fischer-Tropsch-Reaktor geführt werden, konzentriert.

[0015] Gemäß dem oben erörterten Stand der Technik setzt dieser Verweis als zugrunde liegende Technik die katalytische Vergasung ein.

[0016] In Bezug auf weitere Fortschritte, die in diesem Gebiet erreicht worden sind, enthält der Stand der Technik reichlich signifikante Fortschritte nicht nur was die Vergasung einer festen Kohlenstoffzufuhr betrifft, sondern auch bezüglich der Methodik zur Herstellung von Syngas, der Verwaltung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in einem GTL-Werk, der Verwaltung von Wasserstoff in Fischer-Tropsch-Reaktoren sowie der Umsetzung von Biomasse-Einsatzmaterial zu Kohlenwasserstoff-Flüssigtransportbrennstoffen, inter alia. Die nachfolgende Liste ist repräsentativ für weitere solchen Verweise. Diese enthalten: US-Patente Nr. 7,776,114; 6,765,025; 6,512,018; 6,147,126; 6,133,328; 7,855,235; 7,846,979; 6,147,126; 7,004,985; 6,048,449; 7,208,530; 6,730,285; 6,872,753 sowohl als auch die US-Patentanmeldungs-Veröffentlichungen Nr. US2010/0113624; US2004/0181313; US2010/0036181; US2010/0216898; US2008/0021122; US 2008/0115415; und US 2010/0000153.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0017] Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist einen Syntheseprozess auf Fischer-Tropsch-Basis zum Synthetisieren von Kohlenwasserstoffen mit erheblich erhöhter Ausbeute bereitzustellen.

[0018] Bei einer Ausführung der vorliegenden Erfindung wird ein Prozess zur Synthese von Kohlenwasserstoffen bereitgestellt, umfassend die Schritte des Formulierens eines wasserstoffmageren Syngasstroms in einer nichtkatalytischen, thermischen, teilweise oxidierenden Vergasungsreaktion (POX); die katalytische Umsetzung des Syngasstroms um Naphtha zu produzieren; die Rückführung des produzierten Naphthas als ein Zuführstrom zu einem Wasserstoffgenerator zum Formulieren/Synthetisieren eines Stroms der reich an Wasserstoff ist; und das Kombinieren des Stroms der reich an Wasserstoff ist mit dem wasserstoffmageren Syngasstrom von Schritt (a), um die Umsetzung des Kohlenwasserstoffs zu verbessern.

[0019] Die vorliegende Technologie stellt eine äußerst elegante Lösung zur Verbesserung der Mängel bereit, die deutlich durch die Verweise gemäß dem Stand der Technik nachgewiesen sind. Trotz der Tatsache, dass der Stand der Technik in Form der Patentveröffentlichungen, erteilten Patente sowie weiteren akademischen Veröffentlichungen die Nützlichkeit eines Fischer-Tropsch-Prozesses, der Dampf-Methan-Reformierung, der autothermischen Reformierung, der Biomassen-Vergasung, der Naphtha-Rückführung und anderen Prozessen zwar anerkennt, fehlt dem Stand der Technik individuell oder insgesamt gesehen jedoch ein Prozess, der die Synthese eines wasserstoffreichen Stroms bereitstellt, für einen mageren Strom zum Einlauf in einen Fischer-Tropsch- oder geeigneten Reaktor zum Zweck der Erhöhung der Produktion von z. B. Dieselmotoren oder Flugbenzin. Wie bekannt, ist der Fischer-Tropsch-Prozess besonders nützlich, da es sich beim daraus entstehenden synthetischen Brennstoff um einen „sauberen“ Brennstoff handelt, der keinen Verschmutzungsgrad enthält, wie typischerweise mit demselben Brennstoff auf Petroleumbasis der Fall ist.

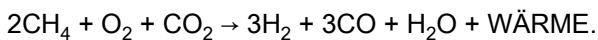
[0020] Die vorliegende Erfindung wird in einer bisher unbekanntem Kombination mit einer Reihe von bekannten Einheitsvorgängen auf einem wesentlich verbesserten Syntheseweg zur Produktion von synthetischen Kohlenwasserstoffbrennstoffen vereint. Dieser Prozess beinhaltet einen kontraintuitiven Schritt, d. h. das Entfernen eines Produktionsteils, nämlich das Naphtha, das obwohl es ein raffiniertes Produkt ist, sodann effektiv zerstört wird, wodurch Nutzen aus dem Naphtha als ein Einsatzmaterial für einen Wasserstoffgenerator gezogen und dann in den Fischer-Tropsch-Generator zurückgeführt werden kann. Dieser grundlegende Einheitsvorgang

sehr günstig, weil es zusammen mit allen anderen Vorläufervorgängen arbeitet, die eigenständig hoch-effizient sind, d. h. die Vergasungs-, Wasserstofferzeugungs- und Fischer-Tropsch-Synthesevorgänge.

[0021] Es hat sich herausgestellt, dass durch den Einsatz des Naphtha-Produktteils als Einsatzmaterial im Wasserstoffgenerator, wie im Beispiel gezeigt und nachfolgend im Einzelnen erörtert wird, als ein Dampf-Methan-Reformer (SMR) zu einer 40%-igen Steigerung des Dieselvolumens, oder gemäß dem Stand der Technik effizienter ausgedrückt als Syndiesel, führt.

[0022] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der aktuellen Methodik kann der Prozess ebenfalls den Betrieb einer autothermischen Reformierungseinheit (ATR) umfassen. Wie dem Fachmann auf dem Gebiet bereits bekannt, setzt das autothermische Reformieren Kohlendioxid oder Sauerstoff oder Dampf in einer Reaktion mit leichten Kohlenwasserstoffgasen, wie z. B. natürlichem Gas ein, um Syngas zu bilden. Dies ist eine exotherme Reaktion angesichts eines Oxidationsverfahrens. Wenn der autothermische Reformer Kohlendioxid einsetzt, beträgt das produzierte Verhältnis Wasserstoff zu Kohlendioxid 1:1 und wenn der autothermische Reformer Dampf einsetzt, beträgt das produzierte Verhältnis ungefähr 2,5:1.

[0023] Die im autothermischen Reformer enthaltenen Reaktionen lauten wie folgt:



[0024] Wenn Dampf eingesetzt wird, lautet die Reaktionsgleichung wie folgt:



[0025] Einer der eher signifikanten Vorteile der Anwendung des ATR wird in der Variabilität des Verhältnisses von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid realisiert. Bei der aktuellen Technologie kann ein ATR wie oben beschrieben ebenfalls als ein Wasserstoffgenerator in Erwägung gezogen werden. Es hat sich herausgestellt, dass der Zusatz eines ATR-Vorgangs im Kreislauf in Kombination mit dem Wasserstofferzeugungs-Kreislauf, der im obigen Beispiel als ein Dampf-Methan-Reformer (SMR) dargestellt ist, eine signifikante Auswirkung auf die Produktivität des Kohlenwasserstoffs aus dem Prozess insgesamt hat.

[0026] Eine bedeutende Entdeckung hat sich aus dem Nutzen von z. B. leichtem Kohlenwasserstoffgas als Nebenprodukt der Fischer-Tropsch-Reaktion und der Kohlenwasserstoff-Aufwertungsbearbeitung, die allgemein als Raffineriegas bekannt ist, als ein Einsatzmaterial für ATR zusammen mit der Naphtha-Rückführung als Einsatzstoff für den SMR herausgestellt, was zu einer erheblichen Erhöhung des Volumens an produziertem Syndieselbrennstoff führt. Beispielsweise ist der Prozess durch den Einsatz der Kombination aus SMR und ATR mit der Naphtha-Rückführung in der Lage, 100% sämtlicher Kohlenstoffe umzusetzen, die durch das Biomasse-Einsatzmaterial in den Syndiesel eingeführt werden, mit einer 300%-igen Erhöhung der Produktion von Syndiesel und synthetischem Düsentreibstoff im Vergleich zu einem herkömmlichen Fischer-Tropsch-Vorgang und ohne die Produktion von Kohlenwasserstoff-Nebenprodukten. Dies bietet offensichtlich erhebliche wirtschaftliche Vorteile.

[0027] Dementsprechend ist ein weiteres Ziel einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, einen Prozess zur Synthese von Kohlenwasserstoffen bereitzustellen, umfassend die nachfolgenden Schritte: (a) Formulieren eines wasserstoffmageren Syngasstroms in einer nichtkatalytischen, teilweisen Oxidationsreformer-Reaktion (POX); (b) das katalytische Umsetzen des Syngasstroms um Kohlenwasserstoff zu produzieren, das wenigstens Naphtha und Brenngas enthält; (c) Rückführung des Naphtha in einen Wasserstoffgenerator um einen wasserstoffhaltigen Strom zu bilden; (d) Rückführen des Brenngases von Schritt (b) in einen zweiten Syngas-Generator, um einen zusätzlichen Syngasstrom zu bilden; und (e) Kombinieren des wasserstoffhaltigen Stroms und des zusätzlichen Syngasstroms mit dem wasserstoffmageren Strom aus Schritt (a), um die Umsetzung von Kohlenwasserstoffen zu verbessern.

[0028] Eine weiteres Ziel einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst ein System zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, wobei das System Folgendes umfasst: (a) ein Mittel zum Erzeugen von wasserstoffgehaltmageren Syngas; (b) ein Mittel zur katalytischen Umsetzung des Syngases um Kohlenwasserstoff zu produzieren, das wenigstens Naphtha enthält; (c) einen Wasserstoffgenerator; (d) ein Kreislaufmittel zur Rückführung von Naphtha zum Wasserstoffgenerator, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu bilden; und (e) ein Kreislaufmittel zum Kombinieren des wasserstoffreichen Stroms mit dem wasserstoffgehaltmageren Syngas, um einen gemischten und angereicherten Wasserstoffgehaltstrom zur Verbesserung der Produktion von Kohlenwasserstoff bereitzustellen.

[0029] Aus der Praxis dieser Anwendungstechnik ergeben sich reichhaltige Vorteile, wie beispielsweise:

- i. hoch-qualitatives Dieselprodukt oder Zusatz;
- ii. hoch-qualitativer Diesel und Düsentreibstoff in Abwesenheit von Schwefel;
- iii. Abwesenheit von Petroleum-Nebenprodukten oder Einsatzmaterial niedrigen Wertes, wie z. B. Naphtha;
- iv. Schadstoffarmer und sauber brennender Diesel und Düsentreibstoff;
- v. erhöhter Cetanwert mit begleitender verbesserter Leistung; und
- vi. signifikante Volumenausgabe von Diesel/Düsentreibstoff im Vergleich zu herkömmlichen Prozessen, die einen Fischer-Tropsch-Reaktor einsetzen.

[0030] Unter Bezugnahme der Zeichnungen, welche die Erfindung im Allgemeinen beschreiben, wird nun auf die abhängigen Zeichnungen verwiesen, die bevorzugte Ausführungsformen darstellen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

- [0031]** [Fig. 1](#) ist ein Ablaufdiagramm der gemäß dem Stand der Technik bekannten Methodik;
- [0032]** [Fig. 2](#) ist ein Ablaufdiagramm ähnlich der [Fig. 1](#), das eine erste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt;
- [0033]** [Fig. 3](#) ist ein Ablaufdiagramm, das eine weitere Variation der aktuellen Technik darstellt;
- [0034]** [Fig. 4](#) ist ein Ablaufdiagramm, das noch eine weitere Variation der vorliegenden Erfindung darstellt;
- [0035]** [Fig. 5](#) ist ein Ablaufdiagramm einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung; und
- [0036]** [Fig. 6](#) ist ein Ablaufdiagramm, das eine weitere Variation der vorliegenden Methodik darstellt.
- [0037]** Ähnliche in den Figuren verwendete Nummerierungen bezeichnen ähnliche Elemente.

BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0038] [Fig. 1](#) zeigt ein Ablaufdiagramm eines Kreislaufs zur Vergasung von Biomasse, wobei das Ergebnis dabei die Produktion von Naphtha und Syndiesel ist. Der Prozess wird allgemein mit der Ziffer **10** bezeichnet und beginnt mit einem Biomasse-Einsatzmaterial **12**, wobei das Einsatzmaterial mit Beispielen bereits oben beschrieben worden ist. Die Biomasse wird dann in einem Vergaser **14** behandelt, zu dem bei Bedarf Sauerstoff **16** hinzugefügt werden kann. Der Vergaser kann jeder beliebige geeignete Vergaser sein; ein Vergaser der bei diesem Prozess nützlich ist, wurde beispielsweise an Choren Industries GmbH patentiert. Details dieses Vergasers und Prozesses wurden im US-Patent Nr. 7,776,114, erteilt am 17. August 2010 an Rüger et al, offenbart. Der Vergasungsprozess und Apparat von Choren haben sich bei der Methodik der vorliegenden Erfindung wie nachfolgend erörtert als wirkungsvoll erwiesen. Wie vom Choren-Prozess bekannt, beinhaltet der Prozess im Allgemeinen eine Niedrigtemperatur-Pyrolysephase, gefolgt von einer Hochtemperatur-Vergasungsphase.

[0039] Obwohl es sich beim Choren-Vergaser um einen äußerst qualifizierten Prozess und Apparat zur Durchführung der aktuellen Technik handelt, wird der Fachmann auf dem Gebiet zu schätzen wissen, das ein beliebiger anderweitiger Vergaser in den Prozess ohne die Leistung zu kompromittieren integriert werden kann. Tabelle 1 schildert Vergaser, die für die Syngas-Produktion nützlich sind.

TABELLE 1

Spezielle Vergase für die Synthesegas-Produktion

	Carbo V	Strömungseinschluss-Vergaser	CFB	Blauturm-Vergaser	FICFB
System insgesamt	Niedrigtemp.-Vergaser und Strömungseinschluss-Vergaser	Pyrolyse und Strömungseinschluss-Vergaser	Zirkulations-Flüssigbett-Vergaser (CFB)	Pyrolyse und Reformierung	Rasche interne Vergasung

1. Phase	Niedrigtemp.-Vergaser bei 400–600°C	Flash-Pyrolyse 500°C	-	Pyrolyse 550–600°C	-
Vergaser	Autothermischer Strömungseinschluss-Vergaser mit 2 Zonen: Verbrennung 1300–1500°C, Vergasung 800–900°C P _{atm}	Autothermischer Strömungseinschluss-Vergaser –1300°C und > 50 Bar	Autothermischer CFB mit Quarzsand als Bett, > 900°C, P _{atm}	Autothermische Reformierung mit Keramik als Wärmeträger, 950°C, P _{atm}	CFB-Vergasung mit 2 Zonen: Verbrennung mit Luft 970°C, Vergasung 900°C
Vergasungsmittel	O ₂ /Luft	O ₂	O ₂ /H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O
Gasreinigung	Beutelfilter, Gaswäscher, SO ₂ -Entfernung	Gaswäscher, Entfernung von kühlendem SO ₂	Heißgasfilter mit Keramik, Gaswäscher, Kohlenstoffadsorbierer	unbekannt	Filter, Gaswäscher, ZnO-Adsorbierer, Entfernung von S und Cl
Gaskonditionierung	WGS, CO ₂ -Entfernung	WGS, CO ₂ -Entfernung	WGS, CO ₂ -Entfernung	unbekannt	unbekannt
Synthesegas-Zusammensetzung (%-Vol.) nach Gasreinigung					
H ₂	40,2 (22,1)	27	26,04	53	38–40
CO	39,2 (21,8)	50	29,91	12	22–26
CO ₂	20,4 (11,4)	14	33,69	25	20–22
CH ₄	0,1 (0)	< 0,1	8,8	6	9–11
N ₂	0,1 (44,7)	6,3	0,17	2	1,2–2
Anmerkung: Die Anzahl der Klammern für den Carbo-V-Vergaser stellt die Synthesegaszusammensetzung dar, wenn Luft als Vergasungsmittel verwendet wird. Quellen: (1) Henrich, E. und Dinjus, E. 2003 Das FZK – Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse, Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung, Leipzig; (2) Rauch, R. 2002 Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Guessing (A) mit 2 MWel/4,5 MWth; Konzept, Betriebserfahrung und Wirtschaftlichkeit. 7.Holzenergie-Symposium, Zürich.					

* Optionale Einheit, ist bei dieser Anwendung nicht erforderlich.

[0040] Wie bekannt, ist der Vergaser zur Synthetisierung eines wasserstoffmageren oder wasserstofffreien Synthesegasstroms (Syngas) bei einer nichtkatalytischen, teilweisen Oxidationsreaktion nützlich. Das derart gebildete Syngas wird dann Reinigungsvorgängen **18** ausgesetzt mit dem anschließenden Entfernen der Kohlendioxide bei **20**. Bei diesem Prozess wird es nicht vorgezogen, eine Wassergas-Shift-Reaktionseinheit (WGS) zur CO₂-Entfernung hinzuzufügen, da sämtlicher Kohlenstoff, hauptsächlich CO, bei der maximalen Produktion des Syntheseflüssigkeitsprodukts verwendet wird. Der Prozess setzt den ergänzenden Zusatz von Wasserstoff ein, um die Umsetzung in Syndiesel auf ein Maximum zu bringen. Das Rohsyngas wird in verschiedenen Schritten von Gaswascheinheiten und Schutzseinheiten behandelt, die dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt sind, um ein relativ reines, sauberes Syngas zu erzeugen, das zur Anwendung in einer Fischer-Tropsch-Einheit geeignet ist. Die Kohlendioxid-Entfernung kann ebenfalls einen Kompressionsschritt (nicht dargestellt) enthalten, der wahlweise den weiteren in den nachfolgenden Figuren beschriebenen Prozessen zugeschrieben werden kann. Das Syngas wird dann in einen Fischer-Tropsch-Reaktor **22** überführt, um die Kohlenwasserstoffe und Wasser zu produzieren. Die so gebildeten Kohlenwasserstoffen werden dann in eine Kohlenwasserstoff-Spaltungsphase **24**, eine Produkt-Fraktionierungsphase **26**, wobei Naphtha bei **28** als eine Fraktion sowohl als auch Diesel **30** als ein zusätzliches Produkt produziert wird, gegeben. Der in diesem Prozess formulierte Diesel **30** ist als Syndiesel bekannt. Zum Beispiel führt dieser Prozess, der gemäß dem Stand der Technik wohl bekannt ist, zur Formulierung von 701 Barrel pro Tag (bbl/Tag) basierend auf 20 Ton-

nen pro Stunde an Forstwirtschafts-Biomasse. Wie im Ablaufdiagramm dargestellt, soll eine externe Quelle an Wasserstoff **32** ergänzend zur Fischer-Tropsch-Einheit **22** und der Kohlenwasserstoff-Spaltungseinheit **24** hinzugefügt werden, wie als jeweils Strom **36** und **34** bezeichnet. Weiterhin kann Energie **35** vom Vergaser, typischerweise in Form von Dampf, angewendet werden, um Strom zu erzeugen, und dies gilt gleichermaßen für den Fischer-Tropsch-Reaktor **22**, der ebenfalls Energie **40** erzeugt. Tabelle 2 erstellt einen Vergleich zwischen FT-Diesel und herkömmlichem Diesel auf Petroleumbasis.

TABELLE 2

Spezifikation von FT-Diesel im Vergleich zu herkömmlichem Diesel

Dieselm Brennstoff-Spezifikation	FT-Diesel	Herkömmlicher Diesel
Chemische Formel	Paraffin	C ₁₂ H ₂₆
Molgewicht (kg/kmol)		170–200
Cetanzahl	> 74	50
Dichte (kg/l) at 15°C	0,78	0,84
Niedriger Heizwert (MJ/kg) bei 15°C	44,0	42,7
Niedriger Heizwert (MJ/l) bei 15°C	34,3	35,7
Stöchiometrisches Luft-Brennstoffverhältnis (kg Luft/kg Brennstoff)		14,53
Sauerstoffgehalt (%-Gewicht)	~0	0–0,6
Kinematische Viskosität (mm ² /s) bei 20°C	3,57	4
Flammpunkt (°C)	72	77
Quelle: KMITL Sci. Tech. J. Band 6 Nr. 1 Jan.–Jun. 2006, S. 43		

TABELLE 3

Typische Spezifikation von FT-Düsentreibstoff

Typische Produktspezifikation	FT-Düsentreibstoff
Azidität mg KOH/g	0,10
Aromate %-Vol max	< 25,0
Schwefelmasse %	< 0,40
Destillation °C 50% zurück gewonnen Endpunkt	Min 125°C max 190°C 270°C
Dunstdruck kPa max	21
Flammpunkt °C	-
Dichte 15°C, kg/m ³	750–801
Gefrierpunkt °C max	–51
Netto Heizverbrennung MJ/kg min	42,8
Rauchpunkt mm, min	20
Typische Produktspezifikation	FT-Düsentreibstoff
Naphthalen Vol-% max	< 3,0
Kupferkorrosion 2 hr bei 100°C, max Wert	Nr. 1
Thermische Stabilität	

Filterdruckabfall mm Hg, max	25
Visueller Röhrchenwert, max	< 3
Statiktest 4 hr bei 150°C mg/100 ml, max	-
Existierender Gummi mg/100 ml, max	-

[0041] Naphtha kann im Allgemeinen als eine destillierte Fraktion der Fischer-Tropsch-FT-Kohlenwasserstoff-Flüssigkeiten definiert und beispielsweise mit einem typischen Siedebereich von 30°C bis 200°C, und eher bevorzugt von 30°C bis 105°C kategorisiert werden. Die spezifische Naphtha-Spezifikation wird für jede Anwendung optimiert, um die Syndiesel-Produktion auf ein Maximum zu bringen und das Naphtha-Nebenprodukt teilweise oder vollständig zu eliminieren.

[0042] Geeignete Beispiele von FT-Reaktoren sind Festbettreaktoren und Suspensionsblasenreaktoren, wie z. B. Rohrreaktoren, sowie Multiphasen-Reaktoren mit einer feststehenden Katalysatorphase. Beim Suspensionsblasenreaktor werden die FT-Katalysatorpartikel in einer Flüssigkeit suspendiert, z. B. in geschmolzenem Kohlenwasserstoffwachs, durch die Bewegung der Blasen des Syngases zum Boden des Reaktors durchgeblasen. Während die Gasblasen durch den Reaktor ansteigen wird das Syngas in der Flüssigkeit absorbiert und zum Katalysator hin für die Umsetzung in Kohlenwasserstoffe ausgebreitet. Gasförmige Produkte und nicht umgesetztes Syngas treten in die Gasblasen ein und werden an der Oberseite des Reaktors aufgesammelt. Flüssigprodukte werden von der Suspensionsflüssigkeit unter Anwendung von Techniken, wie z. B. Abscheider, Filtration, Bodensetzung, Hydrozyklone und magnetischen Techniken, zurück gewonnen. Kühlstäbe, die in der Suspension eingetaucht sind, entfernen die durch die Reaktion erzeugte Hitze. Bei einem Festbettreaktor wird der FT-Katalysator in einem Festbett gehalten, das innerhalb des Reaktorbehälters in Rohren oder Behältern enthalten ist. Das durch den Reaktorbehälter fließende Syngas kontaktiert den im Festbett enthaltenen FT-Katalysator. Die Reaktionshitze wird entfernt, indem ein Kühlmedium durch die das Festbett enthaltenden Rohre oder Behälter durchgeführt wird. Der Fachmann auf dem Gebiet wird andere Möglichkeiten zu schätzen wissen.

[0043] Beim FT-Prozess werden H₂ und CO über die Polymerisation kombiniert, um Kohlenwasserstoffverbindungen zu bilden, die variierende Anzahlen von Kohlenstoffatomen aufweisen. Typischerweise findet eine 70%-ige Umsetzung von Syngas in FT-Flüssigkeiten in einer einzelnen Abnahme der FT-Einheit statt. Es ist ebenfalls üblich, die FT-Reaktoren in Serie und parallel anzuordnen, um Umsetzungsniveaus von 90 + % zu erreichen. Nach der FT-Trennungsphase zum Umleiten des nicht umgesetzten Syngases und der leichten Kohlenwasserstoffe werden die FT-Flüssigkeiten zur mit **27** bezeichneten Kohlenwasserstoff-Verbesserungseinheit geleitet. Die Verbesserungseinheit enthält normalerweise einen Wasserstoff-Spaltungsschritt **24** sowie einen Fraktionierungsschritt **26**.

[0044] Die hierin mit **24** bezeichnete Wasserstoffspaltung bezieht sich auf das Spalten eines organischen Moleküls und das Hinzufügen von Wasserstoff zu den resultierenden Molekülteilen, um mehrfache kleinere Kohlenwasserstoffe zu bilden (z. B. C₁₀H₂₂ + H₂ C₄H₁₀ und Grundisomere + C₆H₁₄). Da ein Wasserstoff-Spaltungskatalysator aktiv an der Wasserstoff-Isomerisierung beteiligt sein kann, kann während des Schritts der Wasserstoffspaltung eine Skelettisomerisierung auftreten. Daher können Isomere von den kleineren Kohlenwasserstoffen gebildet werden. Die Wasserstoffspaltung eines von der Fischer-Tropsch-Synthese abgeleiteten Kohlenwasserstoffstroms findet bevorzugt über einem Wasserstoff-Spaltungskatalysatoren statt, der ein Edelmetall oder wenigstens ein Grundmetall, wie z. B. Platin, Kobalt-Molybden, Kobalt-Wolfram, Nickel-Molybden oder Nickel-Wolfram, bei einer Temperatur von etwa 550°F bis etwa 750°F (von etwa 288°C bis etwa 400°C) und bei einem Wasserstoffteildruck von etwa 500 psia bis etwa 1.500 psia (etwa 3,400 kPa bis etwa 10,400 kPa), aufweist.

[0045] Die vom Wasserstoffspalter zurück gewonnenen Kohlenwasserstoffe werden weiter fraktioniert **26** und raffiniert, um Materialien zu erhalten, die als Komponenten der gemäß dem Stand der Technik bekannten Mischungen verwendet werden können, wie z. B. Naphtha, Diesel, Kerosin, Düsentreibstoff, Schmieröl und Wachs. Die zusammengefasste Einheit bestehend aus dem Wasserstoffspalter **24** und dem Kohlenwasserstoff-Fraktionierer **26** ist als Kohlenwasserstoff-Verbesserungseinheit **27** bekannt. Wie dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt, können je nach den gewünschten raffinierten Produkten mehrere Kohlenwasserstoff-Verfahren einen Teil der Verbesserungseinheit bilden. Die Kohlenwasserstoffprodukte sind im Wesentlichen schwefelfrei. Diesel kann eingesetzt werden, um umweltfreundliche, schwefelfreie Brennstoffe und/oder Abmischungsbestände für Dieselmotoren zu produzieren, indem diese entweder im Ist-Zustand verwendet oder mit Brennstoffen mit höherem Schwefelgehalt vermischt werden, die aus den Petroleumquellen erzeugt werden.

[0046] Weiterhin kann brauchbare Energie, die gewöhnlich als Dampf von der Vergasungsphase erzeugt wird, bezeichnet mit der Ziffer **35**, verwendet werden, um elektrischen Strom **38** zu erzeugen. Dies trifft ebenfalls auf brauchbare Energie zu, die von der Fischer-Tropsch-Einheit bezogen werden kann, weil die Reaktion sehr exothermisch ist und dies eine brauchbare Quelle an Energie darstellt. Dies ist mit Ziffer **40** bezeichnet.

[0047] **Fig. 2** zeigt eine vorläufige Ausführungsform der Technik der vorliegenden Erfindung. Wie aus **Fig. 2** ersichtlich, sind viele der vorläufigen Schritte ähnlich der in **Fig. 1** dargestellten. Tabelle 4 führt eine Reihe von Biomassenarten mit Brennwerten zu beispielhaften Zwecken auf. Tabelle 5 legt eine Komponentenanalyse von Beispielen der Biomasse dar.

TABELLE 4 Kurzanalyse und Brennwerte verschiedener Quellen an Biomasse

Biomassenart	Brennwert (Kcal/Kg)	Gehalt Asche (%)	Flüchtige Bestandteile (%)	Fester Kohlenstoff (%)
Bagasse	3406–4403,6	1,8–22,1	18,2–86,3	7,0–70,8
Bambusstaub	3632–4731	5,8–16,5	71,6–76,5	9,3–21,0
Kokosbast	4318	17,2	69,6	13,2
Kokosfaserabfall	4332	4,7	82,1	13,2
Kokosnussschale	3649	1,9	79,9	18,2
Bastmark	4146	9,1	62,4	28,5
Maiskolben	-	85,4	2,8	-
Maisstängel	-	8,1	6,8	-
Baumwollentkörnungsabfall	-	88,0	5,4	-
Baumwollschale	4360	4,6	72,2	23,3
Erdnussschale	4200–4680	2,3–5,4	72,2–77,9	19,8–22,9
Senfschale	4126–4320	3,7–9,4	72,5–79,7	13,9–18,1
Senfstängel	4018–4473	2,6–17,2	60,9–80,0	14,3–21,9
Kiefernnadeln	4750	1,5	72,4	26,1
Reiskleie	3950	13,1	75,7	11,2
Reisschale	3000–3618	13,9–22,4	62,1–68,9	12,7–41,2
Reisstroh (gemahlen)	3730	15,5	68,3	16,2
Zuckerrohrblätter	4120–4390	4,8–10,9	70,4–77,4	14,9–19,2
Süßorghumstängel	4124–4230	7,4–7,7	74,0–76,0	16,6–18,3
Weizenstängel	3912	5,7	78,7	15,6
Weizenstroh	4100–4516	6,4–8,0	69,6–80,6	11,7–24,0
Kommunaler Festmüll	1345–3376	27,5–70,0	25,0–55,1	4,0–17,4
Forstwirtschaftsabfall	4000–4500	0,25–3	2–5	66–69

Quelle: Biomassen-thermochemische Charakterisierung, Ed. PVR Iyer, TR Rao & PD Grover, Biomass Conversion Laboratory, Chemical Engineering Department, IIT Delhi

TABELLE 5

Komponenten-Musteranalyse der Biomasse (Gew-% auf Trockenbasis)

Biomassenart	Zellulose	Hemizellulose	Lignin	Extrakte	Asche
Bagasse	33,6–41,3	22,6–27,0	15,0–18,3	13,7–18,4	2,9
Kokosbast	47,7	25,9	17,8	6,8	0,8

Kokosnussschale	36,3	25,1	28,7	8,3	0,7
Bastmark	28,6	15,3	31,2	15,8	7,1
Maiskolben	40,3	28,7	16,6	15,4	2,8
Maisstängel	42,7	23,6	17,5	9,8	6,8
Baumwallentkörnung abfall	77,8	16,0	0,0	1,1	5,4
Reisschale	31,3	24,3	14,3	8,4	23,5
Reisstroh	30,2–41,36	24,5–22,7	11,9–13,6	5,6–13,1	16,1–19,8
Weizenstroh	30,5–40,0	28,9	16,4	7,38–13,4	7,0–11,2
Quelle: Biomassen-thermochemische Charakterisierung, Ed. PVR Iyer, TR Rao & PD Grover, Biomass Conversion Laboratory, Chemical Engineering Department, IIT Delhi					

[0048] In geeigneter Weise kann es sich beim anfänglichen Einsatzmaterial im Vergaser beliebig um Kohle, Biomasse, Petroleumreste, kommunalen Müll, Plastik, Holz, entmetallisiertem Reifenmüll, Abfälle aus der Forstwirtschaft, Abwasser-Nebenprodukte, Abwasser-Biomasse, Abfallprodukte aus der Viehwirtschaft, Landwirtschafts-Nebenprodukte oder Abfall, kohlehaltiges Material sowie Mischungen davon handeln.

[0049] Der Fachmann auf dem Gebiet wird weitgehend zu schätzen wissen, dass das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid des sauberen Syngases, das die Biomassen-Vergaserphase nach dem Durchlauf durch die Reinigungsphase **18** verlässt, im Allgemeinen 1:1 beträgt. Bei der in [Fig. 2](#) dargestellten Ausführungsform kann bei der Kohlendioxid-Entfernungsphase **20** wenigstens ein Teil des Kohlendioxids **42** wieder in den Vergaser **14** zum Zweck der Kontrolle der darin befindlichen Reaktion zurückgeführt werden. Nachdem das CO₂ entfernt worden ist, folgt das Verfahren den in [Fig. 1](#) identifizierten Vorgängen der Einheit.

[0050] Als der grundlegende Unterschied betrifft eine der effektivsten Verfahren der vorliegenden Technik die Tatsache, dass sobald die Produkt-Fraktionierungsphase fertig gestellt und das Naphtha **28** formuliert worden ist, es sich herausgestellt hat, dass signifikante Ergebnisse bei der Produktion von synthetischem Diesel durch den Einschluss eines Wasserstoffgenerators unter Anwendung von Naphtha als Hauptquelle erreicht werden können. Dies wird durch das Überführen wenigstens eines Teils der erzeugten Naphthafraktion an einen Wasserstoff-Dampfgenerator **44** herbeigeführt, der im Beispiel als ein Dampf-Methan-Reformer (SMR) dargestellt ist. Dies führt zur Bildung des wasserstoffhaltigen Dampfes **52**. Dieses Verfahren ist wohl bekannt und ist wahrscheinlich eins der herkömmlichsten und wirtschaftlichsten Verfahren für die Synthese von Wasserstoff. Die allgemeine Reaktion lautet wie folgt:



[0051] Der Dampfreformer kann jeden beliebigen geeigneten Katalysator enthalten und zu beliebigen geeigneten Konditionen betrieben werden, um die Umsetzung des Naphtha-Kohlenwasserstoffs zu Wasserstoff H₂ und Kohlenmonoxid zu fördern. Der Zusatz von Dampf und natürlichem Gas kann derart optimiert werden, um der gewünschten Produktion von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu entsprechen. Im Allgemeinen kann natürliches Gas oder jeder beliebige geeignete Brennstoff verwendet werden, um Energie an den SMR-Reaktionsofen bereitzustellen. Der für den Dampf-Reformierungsprozess eingesetzte Katalysator kann eine oder mehrere katalytisch aktive Komponenten, wie z. B. Palladium, Platin, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Nickel, Chrom, Kobalt, Cer, Lanthan oder Mischungen davon enthalten. Die katalytisch aktive Komponente kann auf einer Keramikugel oder einem feuerfesten Metalloxid gelagert sein. Weitere Formen sind dem Fachmann auf dem Gebiet bekannt.

[0052] Wie hierin zuvor erörtert, ist es ungewöhnlich und sicherlich kontraintuitiv, das Naphtha effektiv zu zerstören, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu erzeugen, da das Naphtha gewöhnlich als Haupteinsatzmaterial für die Benzinproduktion erwünscht ist. Obwohl dies zutrifft, ist es in dem in [Fig. 2](#) festgelegten Prozess ganz besonders von Vorteil. Der Dampf-Methan-Reformer kann bezüglich des Wasserstoffs, das natürliches Gas **46** oder raffiniertes Gas **48** vom Fischer-Tropsch-Reaktor **22** und dem Kohlenwasserstoff-Verbesserer **27** einsetzt, verbessert werden. Die vom SMR **46** in Form von Dampf zurück gewonnene Energie kann über eine Leitung **50** zur Produktion von elektrischem Strom **38** verteilt werden.

[0053] Wenn der wasserstoffhaltige Strom **52** einmal im SMR formuliert worden ist, wird er in den Syngasstrom eingeleitet, der aus der Syngas-Reinigungsphase **18** austritt. An diesem Punkt wird ein wasserstoffhaltiger Strom von der SMR-Einheit in einem optimalen Verhältnis mit einem relativ mageren Wasserstoffgasstrom kombiniert, um die optimale Fischer-Tropsch-Syngaseinspeisung zu erzeugen. Dieser zusammen gemischte oder vermischte Strom wird einer Kohlendioxid-Entfernung ausgesetzt und fungiert als ein Einsatzmaterial für den Fischer-Tropsch-Reaktor **22**. An dieser Stelle des Eintritts in den Fischer-Tropsch-Reaktor **22** weist der Strom ein Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid von ungefähr 1:1 bis 5:1, bevorzugt 2:1 auf, wie durch die Ziffer **53** angedeutet. Optionsweise kann ein Teil **54** des wasserstoffhaltigen Stroms **52** die CO₂ Entfernungseinheit umgehen und die Fischer-Tropsch-Einheit direkt bei **53** speisen. Wenn die Kohlendioxid-Entfernungseinheit **20** durchgeführt worden ist, lautet das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenmonoxid ungefähr 2 und wird dann anschließend in den Fischer-Tropsch-Reaktor **22** eingeführt und denselben Schritten unterworfen, die bezüglich **Fig. 1** erörtert worden sind. Die Ergebnisse sind erheblich und stellen den Naphtha-Rezirkulationsweg und insbesondere die Verwendung von Naphtha als ein Einsatzmaterial bereit, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu erzeugen. Das Ergebnis eine sehr überschüssige Syndiesel-Produktion in einem Ausmaß, das in **Fig. 1** erörtert wird. Zum Beispiel resultiert die Syndiesel-Produktion nach Befolgen der Methodik von **Fig. 2** in einer Produktion von 977 Barrel pro Tag (bb/Tag) basierend auf einer Biomassenzufuhr von 20 Tonnen pro Stunde.

[0054] Anschließend kann ein kleiner Teil des wasserstoffhaltigen Stroms **52** entfernt und durch eine herkömmliche Wasserstoff-Reinigungseinheit behandelt werden, wobei ein typisches Beispiel davon eine Druckschwingungs-Adsorptionseinheit (PSA) **55** ist, um einen hoch-qualitativen Strom **56** zur Verwendung in der Kohlenwasserstoff-Verbesserungseinheit **27** zu erzeugen.

[0055] **Fig. 3** stellt eine weitere interessante Variation des Gesamtprozesses dar, der in **Fig. 2** ausgelegt ist. Bei dieser Variation resultiert der Prozess in der Formulierung nicht nur von Diesel, sondern auch von Düsentreibstoff oder Flugbenzin. Die Vorgänge, die mit denen der **Fig. 2** ähnlich sind, sind mit ähnlichen Ziffern bezeichnet. Bei dieser Prozessvariation wird ein Produkt hergestellt, das zwischen Düsentreibstoff und Dieseltreibstoff gespalten ist. Die Spaltung kann z. B. 25%:75% zwischen Düsentreibstoff und Dieseltreibstoff aus dem Fraktionierer **26** betragen. Um dies zu bewirken, erfordert der Düsentreibstoff, mit Ziffer **54** in **Fig. 3** bezeichnet, eine Modifikation des Vorgangs der Fraktionierungseinheit **26**. Der Fachmann auf dem Gebiet wird zu schätzen wissen, dass der Vorgang der Fraktionierungseinheit für die Düsentreibstoff Rückführung durch Hinzufügen eines geeigneten Seitenabstreifers als Teil des Vorgangs der Fraktionierungseinheit **26** modifiziert werden kann. Bezüglich weiterer Modifikationen an dem in **Fig. 2** dargestellten Gesamtprozess sollte ein Hydrobehandlungsschritt **57** für die Kohlenwasserstoff-Spaltungseinheit in Erwägung gezogen werden. Beim Hydrobehandlungler handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Stabilität des raffinierten Produkts durch das Hinzufügen und die Sättigung des Produkts mit Wasserstoff sichergestellt wird. Der produzierte Düsentreibstoff ist einzigartig, indem dieser eine sehr hohe Reinheit aufweist und frei von Schwefelkomponenten ist, und deshalb als „sauberes, grünes“ Flugbenzin begehrt ist.

[0056] Eine weitere von der hierin erörterten Technik umfasste Variation des Gesamtprozesses wird in **Fig. 4** dargestellt. Im Wesentlichen ist der in **Fig. 4** gezeigte Prozessablauf der Einheitsvorgänge eine Verstärkung des in **Fig. 2** dargestellten Prozesses und steigert im Wesentlichen die Anwendung von Kohlenstoff und Wasserstoff derart weiter, um einen alternativen Strom zum Einführen in den Fischer-Tropsch-Reaktor **22** bereitzustellen. Dies bringt drastische Konsequenzen für die Produktion von Syndiesel mit sich. Wie bei den vorherigen Figuren, sind Einheitsvorgänge, die denen in **Fig. 4** ähnlich sind, mit ähnlichen Ziffern bezeichnet. Aus dem Ablaufdiagramm ist ersichtlich, dass der SMR-Einheitsvorgang **44** von **Fig. 2** in diesem Ablaufdiagramm fehlt. Dieser Einheitsvorgang wurde mit einem ATR-Einheitsvorgang (autothermischer Reformier), mit Ziffer **60** bezeichnet, ersetzt. Sowohl das Naphtha als auch das Raffineriegas **62** und **64** können kombiniert oder separat in die ATR-Einheit **60** überführt werden. Eine Versorgungsbeheizung kann durch natürliches Gas **66** für den ATR bereitgestellt sein. Sauerstoff kann bei **70** zugeführt werden. Der ATR ist dazu nützlich, um manches Wasserstoff- und Kohlenmonoxid-Syngas herzustellen, was wiederum dazu nützlich ist, um dasselbe in den Fischer-Tropsch-Reaktor **22** einzuführen und diesen weiter zu verbessern. Externer Wasserstoff kann für die Ausrüstung des Kohlenwasserstoff-Verbesserers **27** verwendet werden. Das vom ATR gebildete Syngas ist mit der Linie **68** bezeichnet und wird vor der Kohlendioxid-Entfernungseinheit **20** eingeführt. Alternativ kann ein Teil von **68** oder der gesamte Strom **68** nach der CO₂ Entfernungseinheit **20** eingeführt werden. Zusätzliches Kohlendioxid **69** kann ebenfalls an den ATR bereitgestellt werden, um die verbesserte Syngaszusammensetzung in der Fischer-Tropsch-Einheit **22** zu optimieren.

[0057] **Fig. 5** zeigt eine weitere Variation des Gesamtprozesses gemäß der vorliegenden Erfindung, welche die Vorteile von **Fig. 2** und **Fig. 4** kombiniert. Bei dieser Ausführungsform werden die Einheitsvorgänge von

SMR und ATR in einen allgemeinen Kreislauf vereint, wobei in einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sämtlichen als Biomassenzufuhr eingeführten Kohlenstoff in ein hochwertiges Syndiesel-Produkt umgesetzt. Dies hat bezüglich der Produktivität des Diesels wie aus einer Ausgabe von z. B. 2.027 Barrel pro Tag (bbl/Tag) basierend auf 20 Tonnen pro Stunde an Biomassenzufuhr ersichtlich, drastische Konsequenzen. Bei dieser Ausführungsform wird das Raffineriegas **64** von der FT-Einheit **22** und der Verbesserungseinheit **27** als Einsatzmaterial in der ART-Einheit **60** eingesetzt. Weiterhin wird Naphtha **44** als Einsatzmaterial für die SMR-Einheit **44** eingesetzt, um ein wasserstoffhaltiges Syngas zu erzeugen. Ferner werden das Raffineriegas **64**, Sauerstoff **70**, natürliches Gas **66** sowie Kohlendioxid **69** in optimierten Anteilen zusammen gemischt und durch den ATR **60** verarbeitet und mit dem SMR **44** wasserstoffhaltigen Syngas vermischt, um das optimale Syngas zum Kombinieren mit dem Strom **53** zur FT-Einheit **22** zu erreichen. Dies führt effektiv zu einem Nettoanstieg an Kohlenmonoxid sowohl als auch Wasserstoff zur Anwendung im Fischer-Tropsch-Reaktor **22**. Wie aus dem Ablaufdiagramm ersichtlich, wird der Fischer-Tropsch-Reaktor effektiv mit dem vom SMR erzeugten wasserstoffhaltigen Strom und dem vom ATR erzeugten, ergänzenden Syngasstrom gespeist. SMR-Strom und ATR-Strom werden mit dem wasserstoffmageren Syngasstrom zusammen gemischt, der den Vorgang der Reinigungseinheit **18** verlässt und anschließend in den Fischer-Tropsch-Reaktor **22** eingeführt. Wie oben bemerkt hat dies eine signifikante Auswirkung auf die Ausgabe des Syngases und nimmt den Vorteil der Wirksamkeit der Naphtha-Rückführung zur Erzeugung des wasserstoffhaltigen Stroms als auch des ATRs wahr, was Wasserstoff und Kohlenmonoxid zur Mischung mit dem mageren Gasstrom beiträgt. Die Kombination aus sämtlichen dieser Syngasströme kann effektiv zu einer Überführung sämtlichen Kohlenstoffs führen, das als Biomasse in den Prozess eintritt, die zu hochwertigem grünen Syndiesel ohne jegliche Produkt-Kohlenwasserstoffe umgesetzt wird.

[0058] Fig. 6 stellt eine weitere Variation des Gesamtprozesses dar, die der in Fig. 5 gezeigten ähnlich ist, mit der Ausnahme der Abwesenheit eines Vergasers **14** und eines Syngas-Reinigungsvorgangs **18**.

[0059] Weitere Merkmale der Erfindung sind das Bilden des wasserstoffmageren Syngasstroms in einem thermischen Vergaser.

[0060] Bei dem Prozess wird die in Schritt (b) durchgeführte katalytische Umsetzung unter Anwendung einer Fischer-Tropsch-Reaktion bewirkt. Der Prozess kann ferner den Schritt des Trennens wenigstens eines Teils des genannten Naphthas von den genannten schwereren und leichteren Kohlenwasserstoffen enthalten. In geeigneter Weise wird der wasserstoffhaltige Strom von Schritt (d) unter Anwendung einer Fischer-Tropsch-Reaktion reagiert. Optionsweise kann eine Zusatzquelle von Wasserstoff zum Wasserstoff-Generator hinzugefügt werden. Die Zusatzquelle kann natürliches Gas, Raffineriegas, etc. umfassen. Bei der Anwendung der Methodik umfasst Kohlenwasserstoffmaterial wenigstens ein Flugbenzin oder einen Düsentreibstoff. Um den Prozess weiter zu verbessern, kam derselbe eine Reihe von Einheitsvorgängen zwischen den Schritten (a) bis (d) zur Optimierung der Umsetzung von Kohlenwasserstoffen enthalten, wie z. B. das Reinigen des Syngases durch das Entfernen von Kohlendioxid vor der Synthese der Kohlenwasserstoffe. Das Reinigen kann wenigstens eine Ätzwäsche zur Entfernung von Halid, eine Säurewäsche zur Entfernung von Ammoniak sowie eine Aktivkohlebehandlung zur Entfernung von Wasserstoffsulfid enthalten. Die Entfernung von Kohlendioxid umfasst wenigstens das Trocknen und die Kompression und Entfernung des genannten Kohlendioxids als ein Produkt.

[0061] Der wasserstoffhaltige Strom von Schritt (d) wird in den Fischer-Tropsch-Reaktor eingeführt. Optionsweise kann eine Zusatzquelle von Wasserstoff zum Wasserstoff-Generator und zum zweiten Wasserstoff-Generator hinzugefügt werden.

[0062] Das Kreislaufmittel zur Rückführung von Naphtha zum Wasserstoff-Generator umfasst eine Rückführungsschleife und der Wasserstoff-Generator umfasst ein Element, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus einem Dampf-Methan-Reformer und einem autothermischen Reformer, oder einer Kombination davon.

[0063] Es wird ein Mittel zur Wasserstoffspaltung des Produkts bereitgestellt, welches das Mittel zur katalytischen Umsetzung des genannten Syngases verlässt. Das System enthält ferner ein Mittel zum Fraktionieren des wasserstoffgespaltenen Produkts und ein Mittel zum Entziehen von Energie aus dem genannten System, um als ein Vorläufer für die Stromerzeugung zu fungieren. Es kann ein Speicher durch ein Mittel zum Speichern des formulierten, verbesserten Kohlenwasserstoffs bereitgestellt sein.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

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

Zitierte Patentliteratur

- US 6958363 [0004]
- US 7214720 [0008]
- US 6696501 [0012]
- US 7776114 [0016, 0038]
- US 6765025 [0016]
- US 6512018 [0016]
- US 6147126 [0016, 0016]
- US 6133328 [0016]
- US 7855235 [0016]
- US 7846979 [0016]
- US 7004985 [0016]
- US 6048449 [0016]
- US 7208530 [0016]
- US 6730285 [0016]
- US 6872753 [0016]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Espinoza et al. [0006]
- Espinoza et al. [0007]
- Bayle et al. [0011]
- Schanke et al. [0014]
- Henrich, E. und Dinjus, E. 2003 Das FZK – Konzept zur Kraftstoffherstellung aus Biomasse, Der Königsweg für eine effiziente Strom- und Kraftstoffbereitstellung, Leipzig [0039]
- Rauch, R. 2002 Zweibett-Wirbelschichtvergasung in Guessing (A) mit 2 MWel/4,5 MWth; Konzept, Betriebserfahrung und Wirtschaftlichkeit. 7. Holzenergie-Symposium, Zürich [0039]

Patentansprüche

1. Prozess zum Synthetisieren von Kohlenwasserstoffen, umfassend die Folgenden Schritte:
 - (a) Formulieren eines wasserstoffmageren Syngasstroms in einer nicht katalytischen teilweisen Oxidationsreaktion;
 - (b) Katalytisches Umsetzen des genannten Syngasstroms, um Kohlenwasserstoffe zu produzieren, die wenigstens Naphtha enthalten;
 - (c) Zurückführen des genannten Naphthas zu einem Wasserstoff-Generator, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu bilden; und
 - (d) Kombinieren des genannten wasserstoffhaltigen Stroms mit dem wasserstoffmageren Strom aus Schritt (a), um die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu verbessern.
2. Prozess nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der wasserstoffmagere Syngasstrom in einem thermischen Vergaser gebildet wird.
3. Prozess nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte Vergaser ein Element vergast, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohle, Biomasse, Petroleumreste, Petrolkoks, kommunalem Müll, Plastik, Holzabfall, entmetallisiertem Reifenabfall, Abfallmaterial aus der Forstwirtschaft, Abwasser-Biomasse, Schmutzwasser-Biomasse, Abfall aus der Landwirtschaft, Nebenprodukten aus der Landwirtschaft, kohlenstoffhaltigem Material und Mischlingen davon
4. Prozess nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an Schritt (b) zusätzlich zu schwereren Kohlenwasserstoffen, leichten Kohlenwasserstoffen und einem Raffinerie-Brennstoff auch Naphtha erzeugt wird.
5. Prozess nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte Wasserstoff-Generator in Schritt (c) einen Dampf-Methan-Reformer (SMR) umfasst.
6. Prozess zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass der Prozess die Folgenden Schritte umfasst:
 - (a) Formulieren eines wasserstoffmageren Syngasstroms in einer nicht katalytischen teilweisen Oxidationsreaktion;
 - (b) Katalytisches Umsetzen des genannten Syngasstroms, um einen Kohlenwasserstoff zu produzieren, der wenigstens Naphtha und Brenngas enthält;
 - (c) Zurückführen des genannten Naphthas zu einem Wasserstoff-Generator, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu bilden;
 - (d) Zurückführen des Brennstoffs aus Schritt (b) an einen zweiten Wasserstoff-Generator, um einen ergänzenden Syngasstrom zu bilden; und
 - (e) Kombinieren des genannten wasserstoffhaltigen Stroms und des genannten ergänzenden Syngasstroms mit dem wasserstoffmageren Strom aus Schritt (a), um die Umsetzung der Kohlenwasserstoffe zu verbessern.
7. Prozess nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte zurückgeführte Brennstoff von Schritt (d) Raffineriegas von der Fischer-Tropsch-Einheit und/oder von der Kohlenwasserstoff-Verbesserungseinheit umfasst.
8. Prozess nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte ergänzende Strom des Syngases unter Anwendung eines autothermischen Reformers (ATR) gebildet ist.
9. Prozess nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der genannte Vergaser ein Element vergast, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Kohle, Biomasse, Petroleumreste, Petrolkoks, kommunalem Müll, Plastik, Holzabfall, entmetallisiertem Reifenabfall, Abfallmaterial aus der Forstwirtschaft, Abwasser-Biomasse, Schmutzwasser-Biomasse, Abfall aus der Landwirtschaft, Nebenprodukten aus der Landwirtschaft, kohlenstoffhaltigem Material und Mischungen davon.
10. Prozess nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die in Schritt (b) durchgeführte katalytische Umsetzung unter Anwendung einer Fischer-Tropsch-Reaktion bewirkt wird.
11. Prozess nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass im Anschluss an Schritt (b) die Fraktion des Naphthas zusätzlich zu den schwereren Kohlenwasserstoffen erzeugt wird.

12. Prozess nach Anspruch 10, ferner umfassend den Schritt des Trennens wenigstens eines Teils der genannten schwereren Kohlenwasserstoffe vom genannten Naphtha.

13. System zum Synthetisieren von Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass das System Folgendes umfasst:

- (a) Mittel zum Erzeugen eines Syngases mit magerem Wasserstoffgehalt;
- (b) Mittel zur katalytischen Umsetzung des genannten Syngases, um Kohlenwasserstoffe zu erzeugen, die wenigstens Naphtha enthalten;
- (c) einen Wasserstoff-Generator;
- (d) Kreislaufmittel zur Rückführung von Naphtha zum genannten Wasserstoff-Generator, um einen wasserstoffhaltigen Strom zu bilden; und
- (e) Kreislaufmittel zum Kombinieren des genannten wasserstoffhaltigen Stroms mit dem genannten wasserstoffmageren Strom, um einen vermischten und angereicherten Strom mit Wasserstoffgehalt zur Verbesserung der Kohlenwasserstoffproduktion bereitzustellen.

14. System nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mittel zur Erzeugung von Syngas einen thermischen Vergaser umfasst.

15. System nach Anspruch 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, dass das genannte Mittel zur katalytischen Umsetzung des genannten Syngases eine Fischer-Tropsch-Reaktion umfasst.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

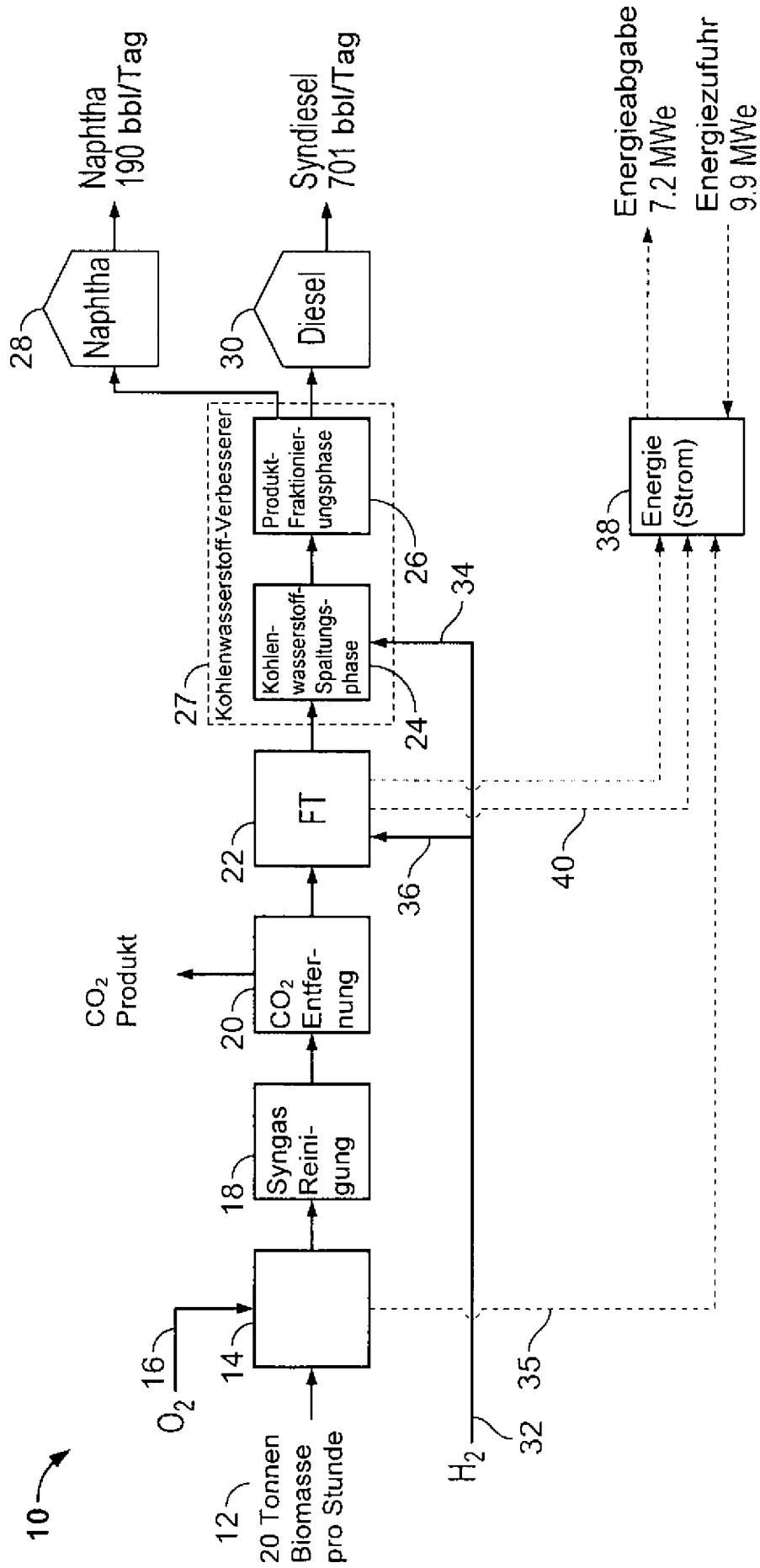


FIG. 1
(Stand der Technik)

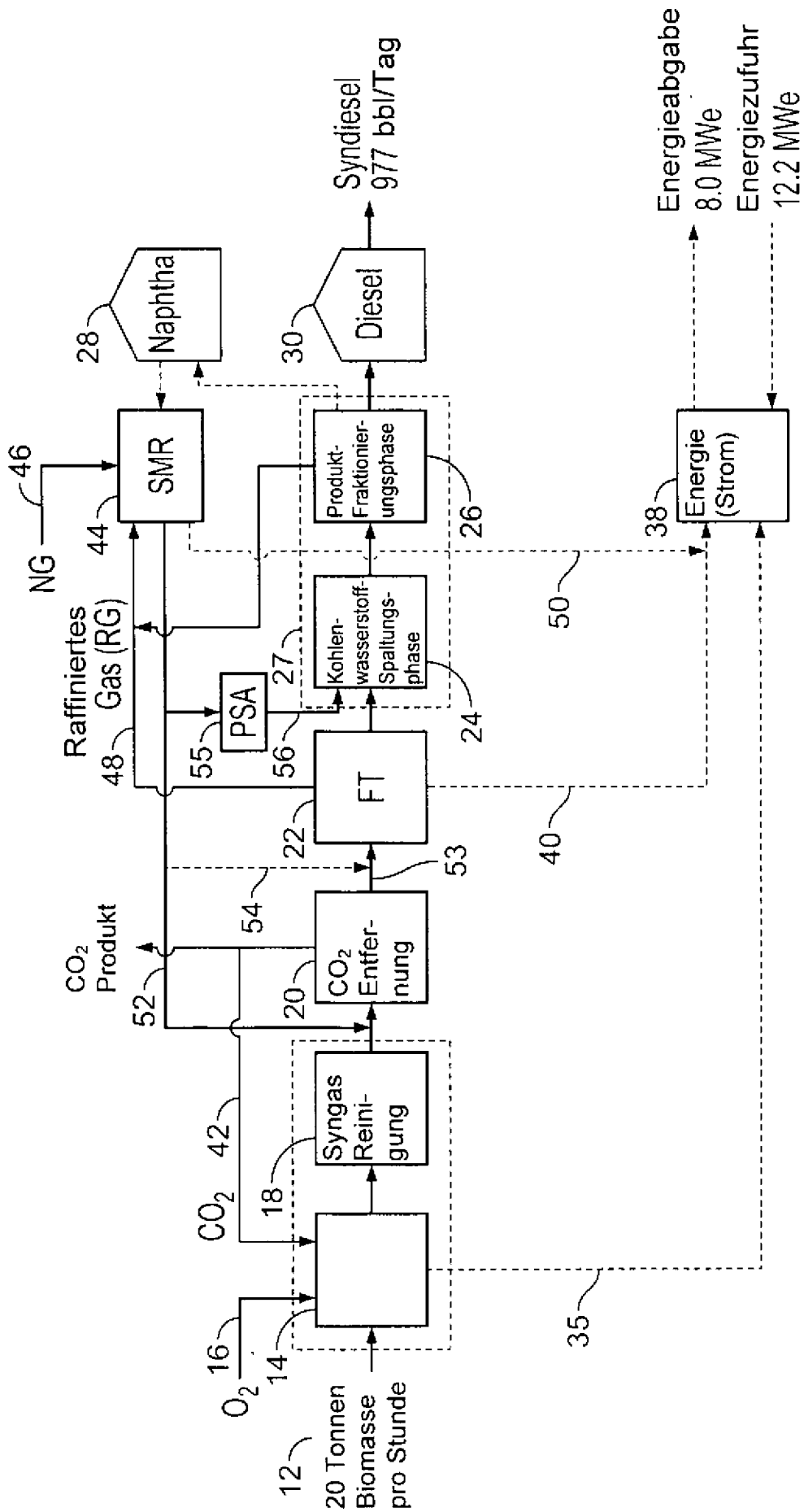


FIG. 2

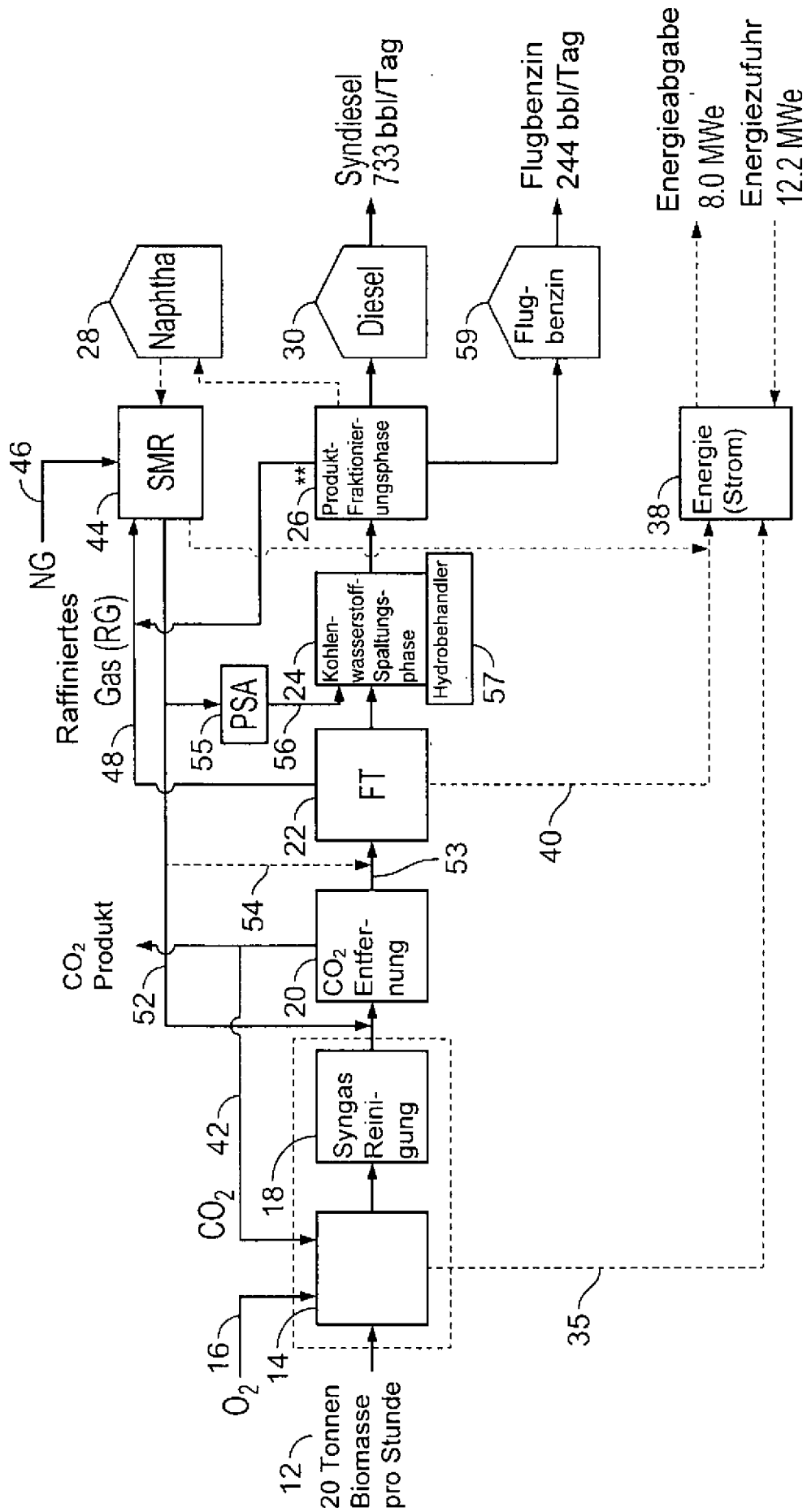


FIG. 3

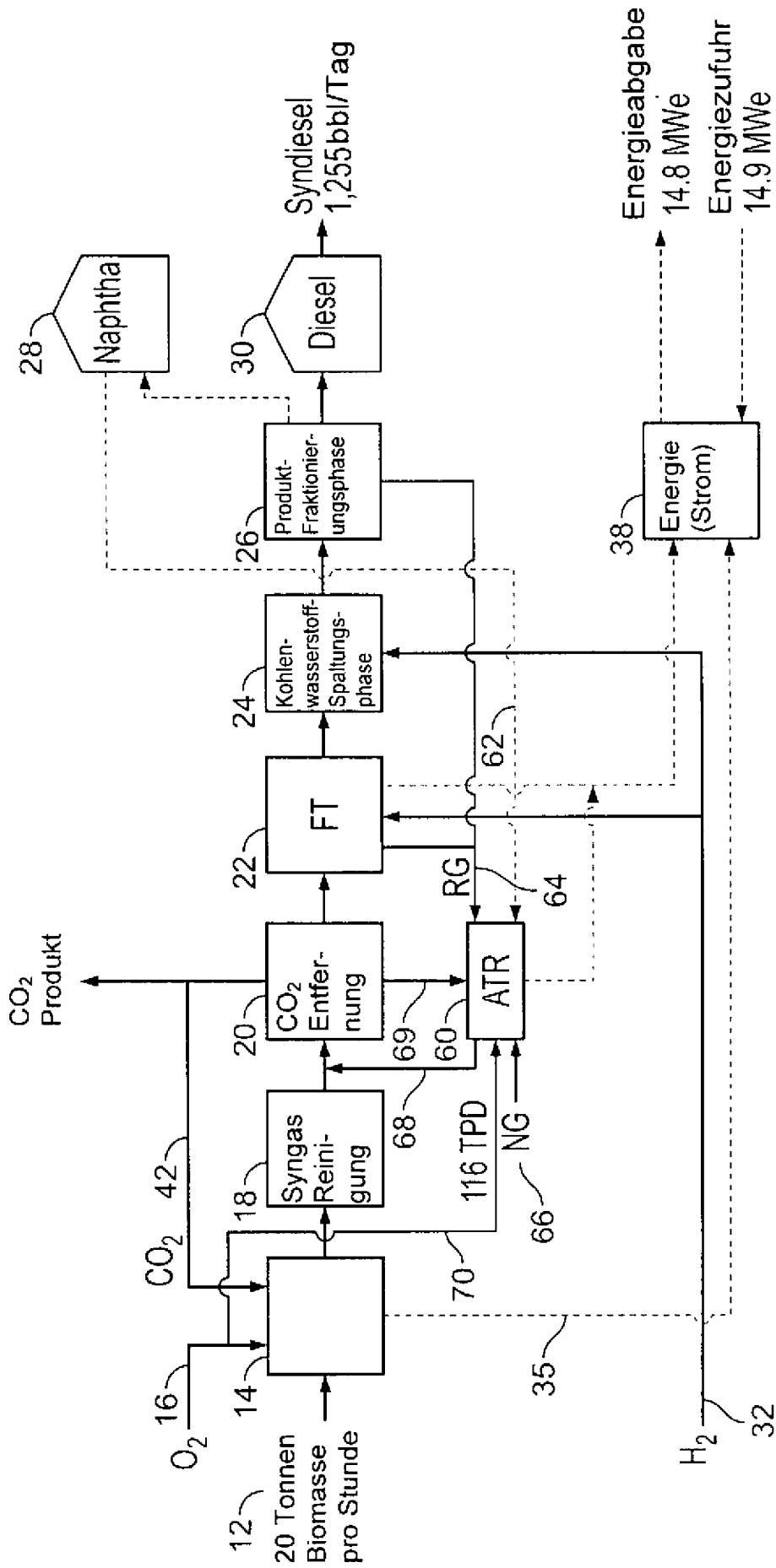


FIG. 4

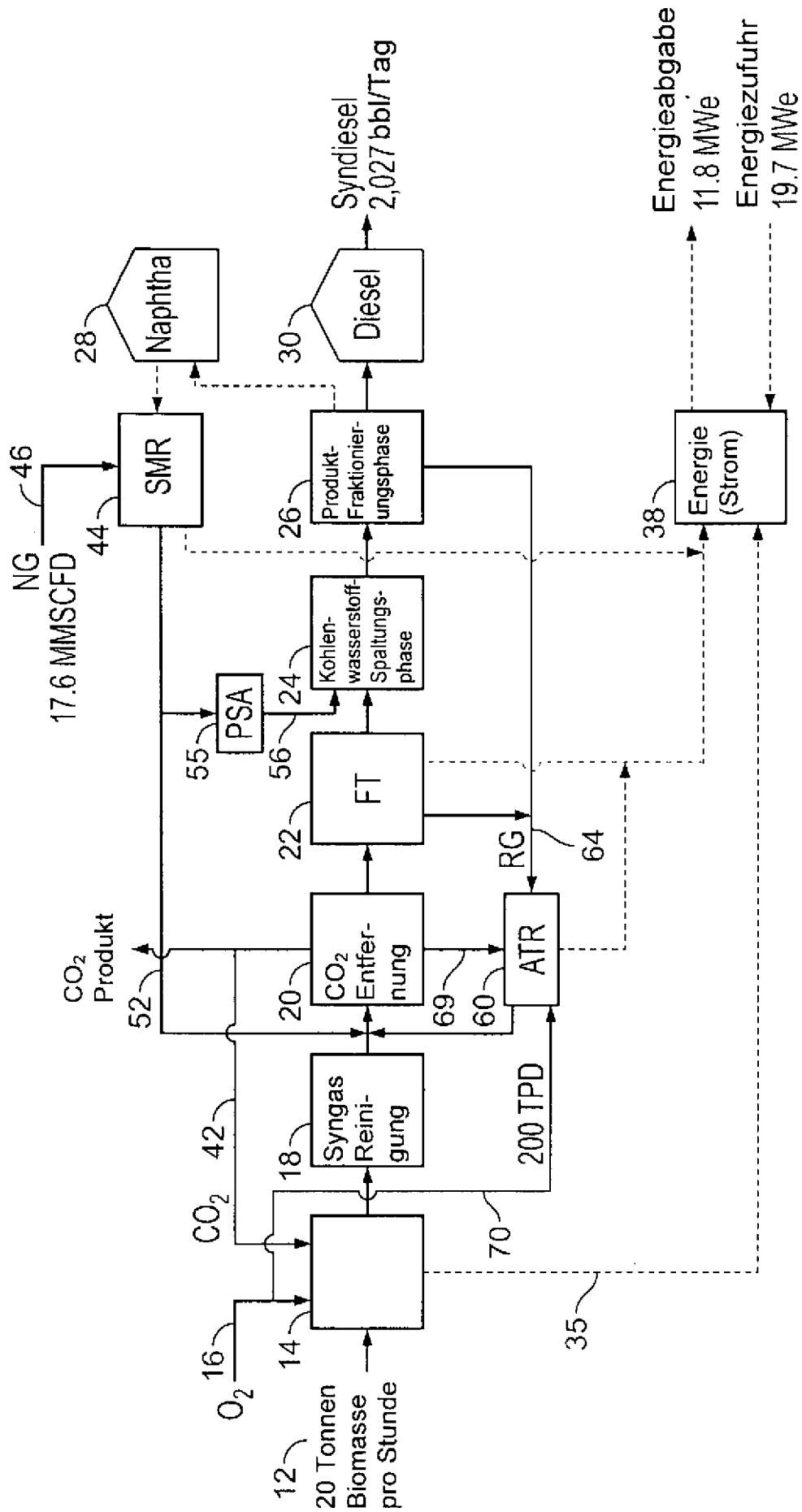


FIG. 5

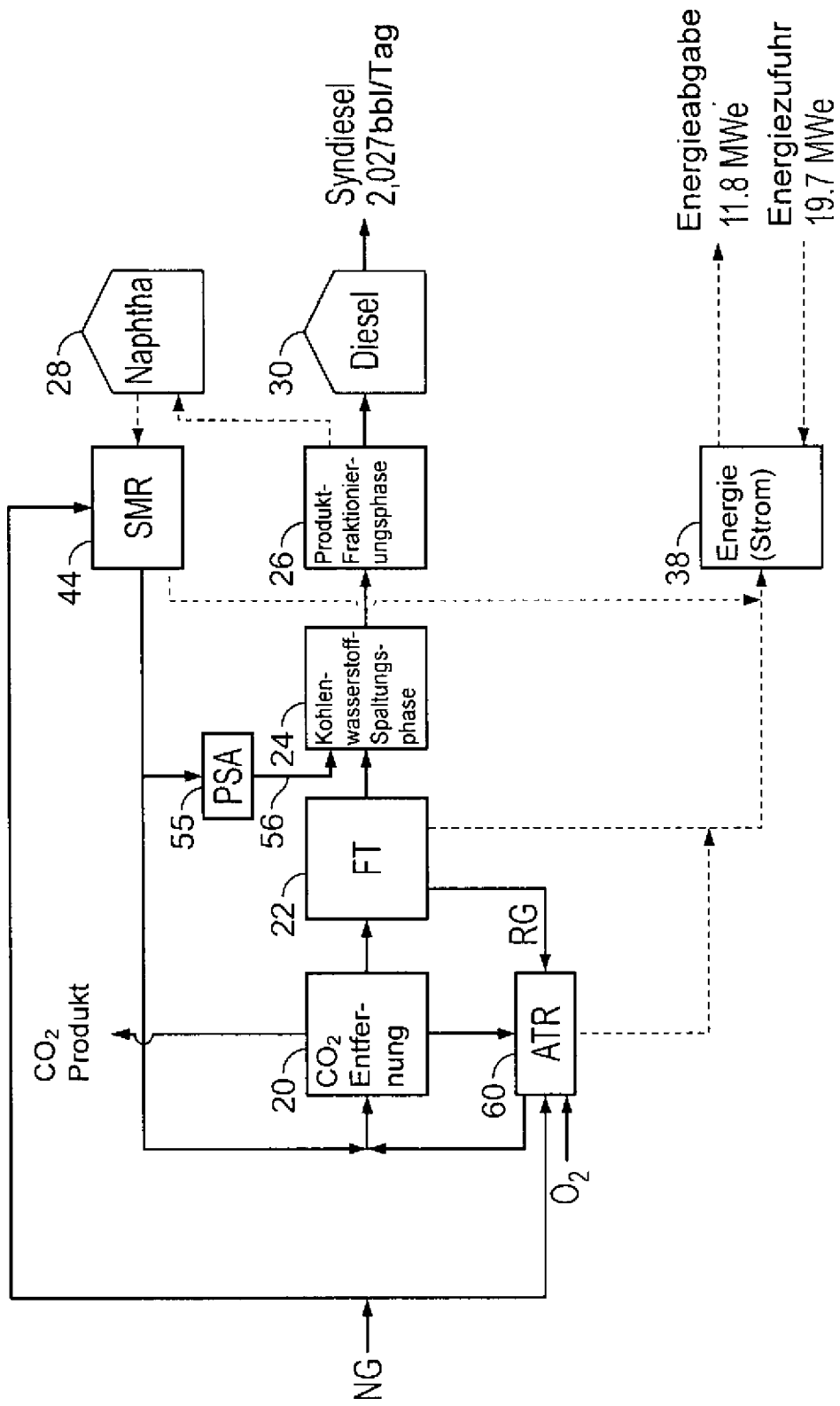


FIG. 6