

(19)



Octrooi Centrum
Nederland

(11) 1027594

(12) C OCTROOI²⁰

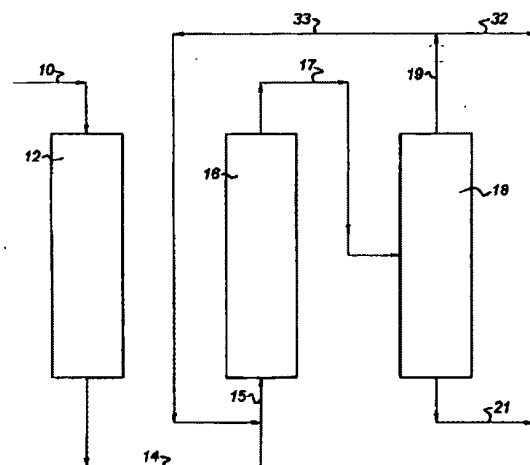
(21) Aanvraagnummer: 1027594

(51) Int.Cl.:
C10G2/00 (2006.01)

(22) Ingediend: 25.11.2004

(30) Voorrang:
25.11.2003 US 10/720673(41) Ingeschreven:
27.05.2005(47) Verleend:
23.11.2009(45) Uitgegeven:
01.02.2010(73) Octrooihouder(s):
Chevron U.S.A. Inc. te San Ramon,
California, Verenigde Staten van Amerika
(US).(72) Uitvinder(s):
Dennis J. O'Rear te Petaluma, California
(US).
Charles L. Kibby te Benicia, California (US).(74) Gemachtigde:
Dr. R. Jorritsma c.s. te 2502 LS Den Haag.(54) Regeling van de CO₂-emissies van een Fischer-Tropsch-installatie door toepassing van tweevoudig functionele syngas-omzetting.

(57) CO₂-emissies van syngas-omzettingssystemen worden verminderd door toepassing van een uit meerdere stappen bestaand Fischer-Tropsch-reactiesysteem. Een werkwijze voor de omzetting van syngas onder toepassing van een Fischer-Tropsch-reactor omvat het vormen van een eerste syngas en het laten reageren van ten minste een gedeelte van het eerste syngas in een Fischer-Tropsch-reactor voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas. Het tweede syngas wordt gemengd met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas, waarvan men ten minste een gedeelte laat reageren in een tweevoudig functionele syngas-omzettingssystem voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een lagere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas.



NL C 1027594

Dit octrooi is verleend ongeacht het bijgevoegde resultaat van het onderzoek naar de stand van de techniek en schriftelijke opinie. Het octrooischrift komt overeen met de oorspronkelijk ingediende stukken. Octrooi Centrum Nederland is een agentschap van het ministerie van Economische Zaken.

Regeling van de CO₂-emissies van een Fischer-Tropsch-installatie door toepassing van tweevoudig functionele syngas-omzetting

Achtergrond van de uitvinding

5

Gebied van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op het verminderen van CO₂-emissies uit syngas-omzettingswerkwijzen. In het bijzonder heeft de onderhavige uitvinding
10 betrekking op de toepassing van een uit meerdere stappen bestaand Fischer-Tropsch-reactiesysteem voor het verminderen van CO₂-emissies van syngas-omzettingswerkwijzen.

Beschrijving van de stand der techniek

15

De omzetting van aardgasvoorraden in meer waardevolle producten, waaronder vloeibare brandstoffen, wordt gewenst voor het effectiever toepassen van deze aardgasvoorraden. De omzetting van aardgas in meer waardevolle producten omvat in het algemeen het genereren van syngas. Het genereren van syngas omvat het omzetten
20 van aardgas, dat in hoofdzaak uit methaan bestaat, in synthese- of syngas, hetgeen een mengsel van koolmonoxide en waterstof is. Syngas kan als voeding worden gebruikt voor het produceren van een grote reeks van producten, waaronder vloeibare brandstoffen, methanol, azijnzuur, dimethylether, oxo-alcoholen en isocyanaten.

Er zijn twee hoofdbenaderingen voor het omzetten van afgelegen aardgasvoorraden in gebruikelijke transportbrandstoffen en smeermiddelen onder toepassing van syngas. Aardgas kan worden omgezet in syngas, gevolgd door een Fischer-Tropsch-proces, of aardgas kan worden omgezet in syngas, gevolgd door methanolsynthese, dat wordt gevolgd door een methanol-tot-gas-werkwijze (MTG) voor het omzetten van methanol in in hoge mate aromatische benzine. Het genereren van syngas is de duurste stap van
30 deze werkwijzen. Een kritiek kenmerk van deze werkwijzen is het produceren van syngas met een gewenste H₂/CO-verhouding voor het optimaliseren van de vorming van de gewenste producten en voor het vermijden van problemen bij de stap van het vormen van syngas.

Syngas kan worden gegenereerd via drie belangrijke chemische reacties. De eerste omvat het met stoom reformeren van methaan. De verhouding van waterstof tot koolmonoxide, dat wordt gevormd tijdens deze werkwijze, bedraagt gewoonlijk ongeveer 3,0. Een tweede werkwijze voor het genereren van syngas omvat het droog reformeren van methaan of de reactie tussen kooldioxide en methaan. Een aantrekkelijk kenmerk van deze werkwijze is dat kooldioxide wordt omgezet in syngas; deze werkwijze heeft echter problemen met de snelle afzetting van koolstof. De koolstofafzettings- of kooksvormingsreactie is een afzonderlijke reactie van de reactie waarbij het syngas wordt gegenereerd en vindt na de syngas-vormingsreactie plaats. De reactie van methaan tijdens droog reformeren is echter langzaam genoeg zodat lange verblijftijden worden vereist voor hoge omzettingen en deze lange verblijftijden leiden tot kooksvorming. De verhouding van waterstof tot koolmonoxide, dat wordt gevormd tijdens deze werkwijze, bedraagt gewoonlijk ongeveer 1,0. Een derde werkwijze voor het genereren van syngas omvat de partiële oxidatie van methaan onder toepassing van zuurstof. De verhouding van waterstof tot koolmonoxide, dat wordt gevormd tijdens deze werkwijze, bedraagt gewoonlijk ongeveer 2,0. In de commerciële praktijk wordt gewoonlijk echter een hoeveelheid stoom toegevoerd aan een partiële oxidatie-reformeerinrichting teneinde de vorming van koolstof te regelen en door het toevoeren van stoom wordt de H_2/CO -verhouding tot hoger dan 2,0 verhoogd.

Het is mogelijk om syngas te produceren met een H_2/CO -verhouding die hoger is dan de verhouding die in het ideale geval wordt gewenst voor de werkwijze waarbij het syngas toegepast dient te worden en vervolgens de overmaat waterstof te verwijderen voor het instellen van de verhouding op de gewenste waarde. Bij het verwijderingsproces van H_2 worden echter dure H_2 -afscheidingssystemen toegepast die vervuild raken en waarvan de prestatie afneemt bij het in gebruik zijn.

De Fischer-Tropsch- en MTG-processen hebben beide voordelen en nadelen. Bijvoorbeeld heeft het Fischer-Tropsch-proces het voordeel dat producten worden gevormd die in hoge mate paraffinisch zijn. In hoge mate paraffinische producten zijn wenselijk omdat deze uitstekende verbrandings- en smeereigenschappen vertonen. Ongelukkigerwijze is een nadeel van het Fischer-Tropsch-proces dat tijdens het Fischer-Tropsch-proces betrekkelijk grote hoeveelheden CO_2 worden geëmitteerd 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 in hoge mate aromatische benzine die is geproduceerd met het MTG-proces in het algemeen geschikt is voor toepassing in gebruikelijke benzinemotoren kan in hoge mate aromatische MTG-benzine echter duren en andere polymethylaromaten met lage
 5 kristallisatietemperaturen vormen die bij bewaren vaste stoffen vormen. Daarnaast is het MTG-proces duurder dan het Fischer-Tropsch-proces en kunnen de producten die worden geproduceerd met het MTG-proces niet worden gebruikt voor smeermiddelen, brandstoffen voor dieselmotoren of brandstoffen voor straalturbines.

Meerdere Fischer-Tropsch-reactoren zijn voor verschillende doeleinden toege-
 10 past. Bijvoorbeeld wordt in het Amerikaanse octrooischrift 6169120 van Beer van Syntroleum een uit twee stappen bestaand Fischer-Tropsch-proces beschreven waarbij de tussentijdse verwijdering van water wordt toegepast. De werkwijze van Beer is echter bedoeld om te worden toegepast voor het verwerken van syngas dat is geproduceerd uit lucht die aanzienlijke hoeveelheden stikstof bevat.

15 In het Amerikaanse octrooischrift 4279830 van Haag et al. van Mobil wordt een tweede zeoliet bevattende katalysator beschreven die wordt gebruikt voor het in stand houden van een zodanige syngas-samenstelling, dat de $H_2:CO$ -verhouding in het traject blijft van ongeveer 0,5 tot ongeveer 1,0. Haag licht toe dat dit samenstellingstraject geschikt is voor op Fe gebaseerde Fischer-Tropsch-katalysatoren, maar niet geschikt is
 20 voor op Co gebaseerde katalysatoren. Haag licht tevens toe dat door te werken binnen een selectief traject van procesomstandigheden een verbeterde werkwijze wordt verschaft voor het opwerken van het totale effluens van een Fischer-Tropsch-bewerking.

In het Amerikaanse octrooischrift 4624968 van Kim et al. van Exxon wordt een uit twee stappen bestaande Fischer-Tropsch-bewerking beschreven waarbij specifieke
 25 katalysatoren worden toegepast voor de synthese en vervolgens omzetting van alkeen.

In WO/0063141 van Clark et al. van Reema International Corp. wordt een Fischer-Tropsch-proces voor het synthetiseren van koolwaterstoffen beschreven dat meerdere Fischer-Tropsch-reactorstappen omvat die in serie zijn geschakeld. De werkwijze volgens Clark verschaft een zeer lage omzetting van koolmonoxide per Fischer-
 30 Tropsch-reactorstap en er wordt gebruik gemaakt van de tussentijdse verwijdering van water tussen de reactorstappen. In een uitvoeringsvorm wordt een op ijzer gebaseerde katalysator toegepast in het systeem. Tevens wordt, in een voorkeursuitvoeringsvorm,

CO₂ teruggevoerd van de laatste reactor in een reeks van Fischer-Tropsch-reactorstappen naar een syngasreactor.

In EP-A2-0679620 van Long van Exxon wordt een koolwaterstofsynthese met hoge omzetting beschreven die wordt bereikt door het laten reageren van H₂ en CO in een eerste stap(pen) bij aanwezigheid van een niet-verschuivende katalysator. De werkwijze omvat verder het afscheiden van vloeibare producten en het laten reageren van de resterende gasstromen bij aanwezigheid van verschuivende katalysatoren.

Daarnaast is de omzetting van CO₂ in koolwaterstofhoudende producten onder toepassing van tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysatoren in verschillende referenties beschreven. Bijvoorbeeld beschrijven "Development of Composite Catalyst Made of CuZnCr Oxide/[HY]Zeolite for Hydrogenation of Carbon Dioxide", Fujiware M; Kieffer R; Ando H; Souma Y, Applied Catalysis A: General V 121 M.1 113-24 (1/5/95); "Hydrocarbon Synthesis From CO₂ Over Composite Catalysts", Souma Y; Kieffer ; Fujiwara M; Ando H; Xu Q, 4th International Carbon dioxide Utilization Conference (Kyoto Japan 9/7-11/97) Studies in Surface Science and Catalysis V114 327-32 (1998); "Hydrogenation of Carbon Dioxide Over Cu-Zn-Cr/Zeolite Composite Catalysts: The Effects of Reaction Behavior of Alkenes on Hydrocarbon Synthesis", Fujiwara M; Ando H; Tanaka M; Souma Y, Applied Catalysis A: General V130 N.1 105-16 (9/14/95); "Hydrogenation of Carbon Dioxide to C₁-C₇ Hydrocarbons by a Methanol on Composite Catalysts", Inui T; Kitagawa K; Takeguchi T; Hagiwara T; Makino Y, Applied Catalysis A: General V94 N.1 31-44 (1/27/93) en "Preparation of Benzene fractions of Hydrocarbons- Includes Using Catalysts Containing Specified Zeolite and Metal Oixde Constituent", KG Ione en VM Mysov, Ru2089533, allemaal het omzetten van CO₂ in koolwaterstofhoudende producten onder toepassing van tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysatoren.

Dus terwijl de toepassing van meerdere Fischer-Tropsch-reactoren voor verschillende doeleinden bekend is heeft niemand tot nu toe de toepassing van een uit meerdere stappen bestaand reactorsysteem waarbij geselecteerde katalysatoren worden toegepast voor het verminderen van CO₂-emissies gesuggereerd. Als gevolg daarvan is er behoefte aan werkwijzen die CO₂-emissies van syngas-omzettingswerkwijzen verminderen terwijl de gewenste koolwaterstofhoudende producten worden geproduceerd.

Samenvatting van de uitvinding

Met de onderhavige uitvinding worden de bovenstaande doelen bereikt doordat een werkwijze wordt verschaft waarmee CO₂-emissies van syngas-omzettingssystemen worden verminderd door het toepassen van uit meerdere stappen bestaande Fischer-Tropsch-reactiesystemen. Doordat uit meerdere stappen bestaande Fischer-Tropsch-reactiesystemen worden toegepast wordt de noodzaak van dure CO₂-isolatiewerkwijzen bij de onderhavige uitvinding vermeden.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding, voor de omzetting van syngas onder toepassing van een Fischer-Tropsch-reactor, omvat het vormen van een eerste syngas en het laten reageren van ten minste een gedeelte van het eerste syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ bevat in een Fischer-Tropsch-reactor voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat. Vervolgens omvat de werkwijze het mengen van het tweede syngas met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas met een molverhouding van H₂:(CO + CO₂) van ten minste ongeveer 1,0. De werkwijze omvat verder het laten reageren van ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas in een tweevoudig functionele syngas-omzettingreactor voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een kleinere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas.

In een andere uitvoeringsvorm omvat de werkwijze het vormen van een eerste syngas en het laten reageren van ten minste een gedeelte van een gemengd syngas, dat ten minste een gedeelte van het eerste syngas omvat en ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ bevat, in een Fischer-Tropsch-reactor voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat. Vervolgens omvat de werkwijze het mengen van het tweede syngas met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas met een molverhouding van H₂:(CO + CO₂) van ten minste ongeveer 1,0. De werkwijze omvat verder het laten reageren van ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas in een tweevoudig functionele syngas-omzettingreactor voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een kleinere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas. Tenslotte omvat de werk-

wijze het mengen van ten minste een gedeelte van het derde syngas met ten minste een gedeelte van het eerste syngas voor het vormen van het gemengde syngas.

Volgens een verder aspect van de onderhavige uitvinding omvat een gas-tot-vloeistoffen-installatie een syngas-generator waarmee het eerste syngas wordt gevormd
 5 en een Fischer-Tropsch-reactor waarin ten minste een gedeelte van een gemengd syngas, dat ten minste een gedeelte van het eerste syngas omvat en ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ bevat, reageert voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat. De installatie omvat tevens een waterstofbron die een waterstof bevattende stroom levert die wordt
 10 gemengd met het tweede syngas voor het vormen van een aangepast syngas. De installatie omvat tevens een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor waarin ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas reageert voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een kleinere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas.

15 De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding realiseert aldus, via de toepassing van meerdere reactoren, een belangrijk voordeel, doordat hiermee CO₂-emissies die worden gegenereerd bij een syngas-omzettingswerkwijze in aanzienlijke mate worden verminderd zonder dat men dure CO₂-isolatiewerkwijzen, waaronder, maar niet beperkt tot, CO₂-compressie, vloeibaar maken of laten stollen voor het isoleren van
 20 CO₂ uit CH₄ bevattende gassen, hoeft toe te passen.

Korte beschrijving van de figuren van de tekening

25 Figuur 1 is een schematisch aanzicht van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces.

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

Gedetailleerde beschrijving van de voorkeursuitvoeringsvormen

30

In de onderhavige uitvinding worden CO₂-emissies van een syngas-omzettingswerkwijze verminderd door het toepassen van een uit meerdere stappen bestaand Fischer-Tropsch-reactiesysteem. Syngas dat is verarmd qua CO₂, en is ge-

vormd als gevolg van een uit meerdere stappen bestaand Fischer-Tropsch-reactiesysteem, wordt teruggevoerd in het systeem, waarbij de CO₂-emissies uit het systeem worden verminderd. Meer in het bijzonder laat men een eerste syngas in een Fischer-Tropsch-reactor reageren, waarbij een eerste product wordt gevormd dat een tweede syngas bevat. Het eerste product wordt afgescheiden en het tweede syngas wordt gemengd met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas, waarvan men ten minste een gedeelte laat reageren in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor voor het vormen van een tweede product, dat een derde syngas bevat dat een kleinere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas. Bij voorkeur wordt vervolgens ten minste een gedeelte van het derde syngas teruggevoerd naar de Fischer-Tropsch-reactor. Het derde syngas wordt gemengd met het eerste syngas en dit laat men reageren in de Fischer-Tropsch-reactor. Als gevolg daarvan wordt de hoeveelheid CO₂ die wordt gegenereerd met de werkwijze aanzienlijk verminderd.

15 Het aangepaste syngas, dat het tweede syngas en een waterstof bevattende stroom omvat, kan in situ in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor worden gevormd. In een dergelijk geval worden zowel het tweede syngas als de waterstof bevattende stroom direct aan de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor toegevoerd.

20 Volgens de onderhavige uitvinding omvat het derde syngas een kleinere hoeveelheid CO₂ dan aanwezig was in het aangepaste syngas, hetgeen betekent dat het aangepaste syngas een grotere totale hoeveelheid CO₂ bevat dan het derde syngas. Derhalve omvat, hoewel de procentuele concentratie van CO₂ in het derde syngas hoger kan zijn dan de procentuele concentratie van CO₂ in het aangepaste syngas, het derde syngas een kleinere totale hoeveelheid CO₂.

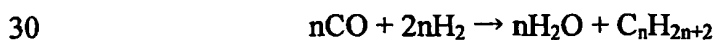
25 Katalysatoren en omstandigheden voor het uitvoeren van Fischer-Tropsch-reacties zijn bekend bij de deskundige en worden bijvoorbeeld beschreven in EP-A1-0921184, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Een schema van een gebruikelijk Fischer-Tropsch-proces wordt getoond in
30 figuur 1.

Bij deze werkwijze wordt een voedingsstroom 10, die CH₄, O₂ en H₂O omvat, aan een syngas-generator 12 toegevoerd. De syngas-generator 12 genereert syngas dat CO, H₂ en CO₂ omvat. De syngasstroom 14 verlaat de syngas-generator 12 en wordt

aan een Fischer-Tropsch-reactor 16 toegevoerd. Een productstroom 17 verlaat de Fischer-Tropsch-reactor 16 en wordt naar een scheider 18 toegevoerd. De scheider 18 scheidt het syngas in een koolwaterstofhoudende stroom 21, die C₅₊ vloeistoffen omvat, en een stroom 19 met gas dat niet heeft gereageerd. Scheider 18 is een veralgemeende weergave van de productscheiding, welke een of meer scheidingszones vertegenwoordigt, waarvan er zich enkele in de Fischer-Tropsch-reactor kunnen bevinden en waarvan er zich enkele buiten de Fischer-Tropsch-reactor bevinden.

De stroom 19 met gas dat niet heeft gereageerd die de scheider 18 verlaat kan worden verdeeld in twee extra stromen. De eerste stroom kan bestaan uit een overmaat gas dat niet heeft gereageerd en CO, H₂ en CO₂ omvat. Deze stroom verlaat de werkwijze in een afvoerstroom 32, die wordt toegepast als brandstof. De tweede stroom, die eveneens CO, H₂ en CO₂ dat niet heeft gereageerd omvat, kan worden teruggevoerd om te worden gemengd met de syngasstroom 14, die de syngas-generator 12 verlaat, voordat deze aan de Fischer-Tropsch-koolwaterstofreactor 16 wordt toegevoerd voor het produceren van een gemengde syngasstroom 15.

Het Fischer-Tropsch-proces kan worden begrepen door het onderzoeken van de stoichiometrie van de reactie die plaatsvindt tijdens een Fischer-Tropsch-proces. Tijdens een Fischer-Tropsch-verwerking wordt bijvoorbeeld syngas (d.w.z. een mengsel dat CO₂ en waterstof omvat) gegenereerd, gewoonlijk uit ten minste een van drie basisreacties. Gebruikelijke Fischer-Tropsch-reactieproducten omvatten paraffinen en alkenen, in het algemeen weergegeven met de formule nCH₂. Terwijl deze formule nauwkeurig mono-alkeenproducten definieert, definieert deze slechts bij benadering C₅₊ paraffineproducten. De waarde van n (d.w.z. het gemiddelde koolstofgetal van het product) wordt bepaald door de reactie-omstandigheden, waaronder, maar niet beperkt tot, temperatuur, druk, ruimtesnelheid, soort katalysator en samenstelling van het syngas. De gewenste netto syngas-stoichiometrie voor een Fischer-Tropsch-reactie is onafhankelijk van het gemiddelde koolstofgetal (n) van het product en is ongeveer 2,0, zoals bepaald door de volgende reactievergelijking:



waarbij C_nH_{2n+2} gebruikelijke Fischer-Tropsch-reactieproducten, zoals bijvoorbeeld alkenen en paraffinen, voorstelt.

De drie algemene reacties waarmee syngas uit methaan wordt geproduceerd zijn als volgt:

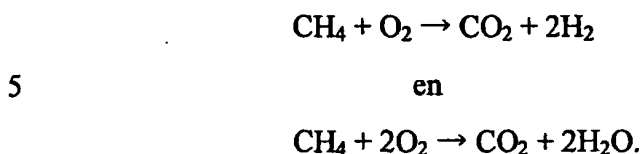
1. stoomreformer van methaan: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$;
- 5 2. droog reformeren of reactie tussen CO_2 en methaan:
 $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$; en
3. partiële oxidatie onder toepassing van zuurstof: $\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$.

Hoewel de bovenstaande algemene reacties de basisreacties zijn die worden
 10 toegepast voor het produceren van syngas is de verhouding van waterstof tot koolmonoxide die wordt geproduceerd door de bovenstaande reacties niet altijd geschikt voor de Fischer-Tropsch-omzettingsverhouding van 2,0. Bijvoorbeeld bij de stoomreformeringsreactie is de verkregen verhouding van waterstof tot koolmonoxide 3,0, hetgeen hoger is dan de gewenste verhouding van waterstof tot koolmonoxide van
 15 2,0 voor een Fischer-Tropsch-omzetting. Op overeenkomende wijze is de verkregen verhouding van waterstof tot koolmonoxide bij de droge reformeringsreactie 1,0, hetgeen lager is dan de gewenste verhouding van waterstof tot koolmonoxide van 2,0 voor een Fischer-Tropsch-omzetting. Naast het vertonen van een verhouding van waterstof tot koolmonoxide die lager is dan de gewenste verhouding voor een Fischer-Tropsch-omzetting heeft de bovenstaande droge reformeringsreactie ook problemen die zijn geassocieerd met een snelle afzetting van koolstof. Tenslotte is, omdat de bovenstaande partiële oxidatiereactie een verhouding van waterstof tot koolmonoxide van 2,0 verschaft, de partiële oxidatiereactie de reactie die de voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen.

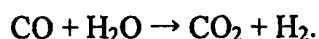
25 In de commerciële praktijk kan een hoeveelheid stoom die wordt toegevoerd aan een partiële oxidatie-reformeerinrichting de vorming van koolstof regelen. Op overeenkomstige wijze kunnen bepaalde hoeveelheden CO_2 worden getolereerd in de voeding. Aldus kunnen, zelfs hoewel partiële oxidatie de reactie is die de voorkeur heeft voor Fischer-Tropsch-omzettingen, alle bovenstaande reacties, in enige mate, plaatsvinden
 30 in een oxidatie-reformeerinrichting.

Tijdens de partiële oxidatie wordt CO_2 gevormd omdat de reactie niet perfect selectief is. Dat wil zeggen dat een kleine hoeveelheid methaan in de reactie reageert met zuurstof voor het vormen van CO_2 door middel van volledige verbranding. De

reactie van methaan met zuurstof voor het vormen van CO_2 wordt in het algemeen weergegeven met de volgende reacties:



Verder kan stoom die wordt toegevoerd aan de reformeerinrichting voor het regelen van de kooksvorming, of stoom die wordt geproduceerd tijdens de Fischer-Tropsch-
10 reactie, reageren met CO voor het vormen van CO_2 in een water-gas-verschuivingsreactie die wordt weergegeven met de volgende algemene reactie:



15 Aldus wordt onvermijdelijk een significante hoeveelheid CO_2 gevormd tijdens de omzetting van methaan in transportbrandstoffen en smeermiddelen volgens het Fischer-Tropsch-proces. CO_2 dat wordt geproduceerd tijdens het Fischer-Tropsch-proces verlaat het Fischer-Tropsch/gas-tot-vloeistof (GTL) proces in een staartgas dat een Fischer-Tropsch-installatie verlaat. Staartgassen die een Fischer-Tropsch/GTL-proces
20 verlaten omvatten alle gassen die niet verbruikt worden tijdens het Fischer-Tropsch-proces.

De bovenstaande vergelijkingen vertegenwoordigen algemene stoichiometrische vergelijkingen en weerspiegelen geen optimale syngassamenstelling voor de kinetiek of selectiviteit van een Fischer-Tropsch-reactie. Verder worden, afhankelijk van de aard
25 van de Fischer-Tropsch-katalysator, syngasverhoudingen anders dan ongeveer 2,0, gewoonlijk lager dan ongeveer 2,0, toegepast voor het bereiden van de voeding naar een Fischer-Tropsch-installatie. Omdat Fischer-Tropsch-installaties gewoonlijk producten geven die een verhouding van waterstof tot koolstof van ongeveer 2,0 vertonen wordt het beperkende reagens, gewoonlijk H_2 , echter het eerst verbruikt. Het extra
30 reagens, gewoonlijk CO, wordt vervolgens teruggevoerd naar de Fischer-Tropsch-installatie voor verdere omzetting. Syngassamenstellingen met verhoudingen van waterstof tot koolstof anders dan ongeveer 2,0 worden gewoonlijk gegenereerd door het terugvoeren van niet gebruikte reagentia.

Teneinde de reactie te regelen worden Fischer-Tropsch-processen bedreven bij een omzetting van CO in het syngas van minder dan 100%. Gewoonlijk worden Fischer-Tropsch-processen bij een omzetting per doorgang tussen ongeveer 40% en ongeveer 70% bedreven. Bij Fischer-Tropsch-processen waarbij O₂ (gewoonlijk ongeveer 99,5% zuiver) wordt gebruikt in plaats van lucht wordt syngas dat niet heeft gereageerd teruggevoerd naar het Fischer-Tropsch-proces.

Vanuit het oogpunt van kosten en bedrijfsefficiëntie wordt bij een Fischer-Tropsch-proces dat de voorkeur heeft een katalysator in een reactor van het suspensiebed-type toegepast. Ook vanuit praktisch oogpunt bevatten de meest gebruikelijke katalysatoren, voor toepassing in suspensiebed-eenheden, kobalt. Kobalt bevordert een water-gas-verschuivingsreactie, of het omgekeerde van een dergelijke reactie, niet. In deze eenheden is CO₂, voor het grootste gedeelte, een inert gas. Als CO₂ wordt teruggevoerd naar een Fischer-Tropsch-reactor neemt de concentratie van CO₂ toe. Door de toename van de CO₂-concentraie wordt de concentratie van reactieve syngascomponenten, waaronder, maar niet beperkt tot, CO en H₂, effectief verlaagd. Als gevolg daarvan kan de reactiesnelheid aanzienlijk worden verlaagd.

Om de lagere partiële drukken van de reactieve componenten te compenseren kan de druk van een Fischer-Tropsch-reactor worden verhoogd. Tijdens het terugvoeren kan een kleine hoeveelheid CO₂ in het aanvankelijke syngas, gewoonlijk ongeveer 5 vol% maar altijd ten minste ongeveer 2 vol%, worden verhoogd tot veel hogere waarden zoals bijvoorbeeld ongeveer 40 vol%. In de commerciële praktijk wordt een gedeelte van het qua CO₂ verrijkte, teruggevoerde gas gewoonlijk teruggevoerd naar een syngas-generator waar het de droge reformeringsreactie bevordert en de verhouding van H₂:CO in het syngas tot een gewenst niveau verlaagt. Er wordt echter veel meer CO₂ geproduceerd dan kan worden verbruikt in de syngas-generator. Als gevolg daarvan wordt een overmaat qua CO₂ verrijkt terugvoergas afgevoerd uit het proces en gebruikt als brandstof met een laag energiegehalte. De toepassing van deze brandstof met een laag energiegehalte is een significante bron van CO₂-emissies uit de syngas-omzettingswerkwijze.

Bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding worden CO₂-emissies verminderd door het eerst in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor laten reageren van een bijproductgas dat niet heeft gereageerd (d.w.z. een tweede gas, geproduceerd in een eerste Fischer-Tropsch-reactor) met toegevoegde waterstof voor

het produceren van een derde syngas met een verlaagd CO₂-gehalte, vergeleken met het tweede syngas dat is gegenereerd in de Fischer-Tropsch-reactor. De toegevoegde waterstof mengt voor, tijdens of na het toevoeren aan de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor met het bijproductgas dat niet heeft gereageerd (d.w.z. het tweede syngas).

Bij voorkeur kan een gedeelte van het derde syngas worden teruggevoerd naar de Fischer-Tropsch-reactor voor extra verwerking voor het verder verminderen van CO₂-emissies. Dat wil zeggen dat ten minste een gedeelte van het derde syngas kan worden teruggevoerd om voor, tijdens of na het toevoeren aan de Fischer-Tropsch-reactor te worden gemengd met het eerste syngas voor het geven van een gemengd syngas.

Tevens kunnen de koolwaterstofhoudende producten die worden gevormd in de Fischer-Tropsch- en de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactoren worden gecombineerd voor het vormen van een gemengd koolwaterstofhoudend product. Door het mengen van de koolwaterstofhoudende producten voor het verkrijgen van een gemengd koolwaterstofhoudend product kan met de onderhavige uitvinding de noodzaak van verdere destillatie en/of opwerking in aanzienlijke mate worden verminderd of geëlimineerd. Als gevolg daarvan is de onderhavige uitvinding minder duur en efficiënter dan de gebruikelijke koolwaterstof-productsynthese. Omdat de producten van de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor rijk zijn aan aromaten lijken ze meer op producten van een nafta-reformeerinrichting dan op producten van de Fischer-Tropsch-reactor.

De koolwaterstofhoudende producten kunnen worden gemengd met behulp van ieder geschikt middel voor het mengen, waaronder, maar niet beperkt tot, mixers, mengers, roerketels en roerders, waaronder bijvoorbeeld die welke zijn beschreven in paragraaf 18 van Perry's Chemical Engineer's Handbook, zevende druk (1997), waarvan de beschrijving in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Het mengen kan op een aantal manieren gebeuren die bekend zijn bij de deskundige. Bij wijze van voorbeeld kan het mengen gebeuren door de producten naar een gebruikelijke destillatie-eenheid of scheider te voeren.

De waterstof die is gemengd met het tweede syngas kan worden gewonnen uit een aantal bronnen in de werkwijze. Geschikte bronnen omvatten bijvoorbeeld, maar zijn niet beperkt tot, syngas, de reformering van C₆-C₁₀ nafta, waterstof dat niet heeft gereageerd uit de hydroverwerking van een C₁₀₊ bevattende voeding, stromen met gas

dat niet heeft gereageerd uit de syngas-omzettingseenheid, gasstromen die zijn geassocieerd met een hydrobehandelingsinrichting/hydrokraker die worden gebruikt voor het opwerken van het product, gasstromen die zijn geassocieerd met een nafta-reformeerinrichting die wordt gebruikt voor het maken van een aromatisch product, stoomreformer van methaan, combinaties daarvan en dergelijke. Met betrekking tot stoomreformer van methaan als bron van waterstof kan een stoomreformeringsreactor nodig zijn voor het produceren van waterstof voor het opwerken van C_{10+} product, via hydrobehandelen en hydrokraken. De waterstof kan worden gewonnen onder toepassing van een aantal gebruikelijke werkwijzen voor het winnen van waterstof, waaronder, maar niet beperkt tot, adsorptie, absorptie, cryogene scheiding, membraanscheiding, combinaties daarvan en dergelijke. Terwijl een of meer terugwinwerkwijzen nodig kunnen zijn voor het winnen van waterstof uit syngas of staartgas bevat bijproductgas uit een nafta-reformeerinrichting of C_{3+} productopwerkinrichting geen aanzienlijke hoeveelheden CO of CO_2 en vereist dus geen terugwinwerkwijze behalve de condensatie van zware koolwaterstoffen (C_{6+}). Daarnaast is het, hoewel het de voorkeur heeft om gewonnen waterstof te gebruiken, ook mogelijk om de gewonnen waterstof te vervangen door en/of aan te vullen met waterstof die is verkregen uit andere bronnen. CO_2 is een bijproduct van het stoomreformer. Omdat men deze H_2 bevattende stoom laat reageren met CO_2 uit andere bronnen is het niet essentieel dat de CO_2 (of CO) voor de reactie daaruit wordt verwijderd. Als de verwijdering van CO_2 en CO nodig is uit het gedeelte van de H_2 die bedoeld is voor het opwerken van het C_{10+} product kan men deze gewonnen CO_2 en CO samen met andere bronnen van CO_2 laten reageren.

Membraanscheiders zijn duur om te bouwen en te bedrijven en dus hebben wegen die geen membraanscheiders vereisen lagere kapitaalkosten en hebben deze de voorkeur. Dienovereenkomstig heeft een voorkeursuitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding betrekking op de vorming van syngas die partiële oxidatie omvat, daar dergelijke werkwijzen geen membraanscheiding vereisen voor het verkrijgen van een waterstofrijke gasstroom. Verder vereist het verkrijgen van waterstofrijke gasstromen uit opwerkingsprocesstappen zoals het reformeren van nafta, waarbij waterstof als bijproduct wordt gevormd, geen toepassing van membraanscheidingen voor het winnen van de waterstof. Bij deze werkwijzen kan in plaats daarvan het condenseren van zware koolwaterstoffen (C_{6+}) alleen al het winnen van waterstof mogelijk maken.

De Fischer-Tropsch-reactor kan iedere geschikte reactor zijn, waaronder, maar niet beperkt tot, een reactor met een suspensiebed, een reactor met een vast bed, een reactor met een gefluidiseerd bed, combinaties daarvan en dergelijke. In voorkeursuitvoeringsvormen is de Fischer-Tropsch-reactor een reactor met een suspensiebed waarbij een kobalt-katalysator wordt toegepast. Daarnaast worden, in voorkeursuitvoeringsvormen, de procesomstandigheden en de katalysatoren zodanig gekozen, dat de water-gas-verschuivingsreactie niet in aanzienlijke mate wordt bevorderd.

De tweevoudig functionele syngasreactoren volgens de onderhavige uitvinding omvatten reactoren waarbij omzettingskatalysatoren worden toegepast die ten minste een element dat in staat is tot het synthetiseren van methanol, zoals bijvoorbeeld Zn, Cr, Cu, en een zure component, zoals bijvoorbeeld een zeoliet (b.v. ZSM-5) die onmiddellijk in wezen alle methanol omzet in een koolwaterstofhoudend product, bevat. ZSM-5 is een zeoliet met een MFI-structuur die bijvoorbeeld wordt gedefinieerd door de Structure Commision of the International Zeolite Association. Aldus synthetiseren de tweevoudig functionele reactoren volgens de onderhavige uitvinding methanol en zetten dit vervolgens om in koolwaterstofhoudend product.

Naast het verminderen van CO₂-emissies verschaft de onderhavige uitvinding tevens het bijkomende voordeel van het verbeteren van de omzetting van syngas in waardevolle koolwaterstofhoudende producten. Het syngas dat wordt toegepast bij de werkwijze volgens de onderhavige uitvinding kan worden verkregen uit verschillende geschikte bronnen, waaronder, maar niet beperkt tot, CH₄, kolen, koolwaterstofhoudende producten, combinaties daarvan en dergelijke. Syngas dat is verkregen uit een combinatie van de voorgaande bronnen kan worden verkregen met behulp van een syngas-generator.

Daarnaast wordt opgemerkt dat niet al het syngas dat wordt gegenereerd in de Fischer-Tropsch-reactor hoeft te worden verwerkt in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor. Omdat CO₂ langzaam accumuleert en omdat redelijke CO₂-concentraties, zoals bijvoorbeeld minder dan ongeveer 60 mol%, getolereerd kunnen worden hoeft slechts een gedeelte van het syngas te worden verwerkt in de tweede reactor voor het bereiken van een gewenste CO₂-omzetting. Als gevolg daarvan kan de grootte van de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor betrekkelijk klein zijn.

In bepaalde gevallen is het ongewenst om syngas van de Fischer-Tropsch-reactor te verwerken en vervolgens qua CO₂ verarmd syngas terug te voeren naar de eerste reactor. Er is verrassenderwijs ontdekt dat een vermindering van CO₂-emissies ook bereikt kan worden door het toepassen van syngas van een Fischer-Tropsch-reactor dat
 5 niet heeft gereageerd als voeding voor een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor.

Water is een natuurlijk product van een syngas-generator, een Fischer-Tropsch-reactor en een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactie. Derhalve heeft het de voorkeur dat water wordt verwijderd uit de reactoren en afgescheiden van de producten
 10 die worden geproduceerd met de reactoren. Als water niet wordt verwijderd kan het water ongewenste omgekeerde water-gas-verschuivingsreacties waarmee CO in extra CO₂ kan worden omgezet bevorderen.

Er dient te worden opgemerkt dat CO₂ dat wordt teruggevoerd naar de Fischer-Tropsch-reactor nuttig is. Dat wil zeggen dat CO₂ dat wordt teruggevoerd naar de
 15 Fischer-Tropsch-reactor dient als verdunningsmiddel voor reactieve gascomponenten zoals bijvoorbeeld H₂ en CO. Inert CO₂ is werkzaam bij het dissiperen van warmte die wordt gegenereerd tijdens de bewerking en kan de procesregeling verbeteren. Omdat CO₂ wordt verbruikt in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor accumuleren andere inerte gascomponenten in het teruggevoerde gas. Deze inerte componenten
 20 kunnen methaan, N₂, Ar en andere inerte gas-elementen omvatten. Methaan-componenten kunnen afkomstig zijn van niet omgezet methaan in de syngas-generator en de vorming van methaan die plaatsvindt in de Fischer-Tropsch-reactor. N₂, Ar en andere inerte gas-elementen kunnen worden gegenereerd in een luchtscheidingseenheid of kunnen eveneens worden verkregen uit een oorspronkelijke aardgasvoeding. Gewoonlijk is
 25 CO₂ de inerte gascomponent die in de grootste hoeveelheid aanwezig is. Als CO₂ echter wordt verwijderd volgens de werkwijzen van de onderhavige uitvinding kan de concentratie van andere inerte gascomponenten toenemen. Deze andere inerte gascomponenten kunnen werkzaam zijn als vervanging van het verwijderde CO₂ voor het verbeteren van het regelen de warmte die vrijkomt in de Fischer-Tropsch-reactor.
 30 Als gevolg daarvan kan meer koolstof (als koolmonoxide) in het teruggevoerde gas worden verwerkt. Door de toegenomen verwerking van koolstof (als koolmonoxide) wordt de totale koolstof-efficiëntie, net als de directe omzetting van CO₂ in producten in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor, verbeterd. Koolstof-efficiëntie

wordt gedefinieerd als de verhouding van C_3+ producten tot toegevoerd methaan in de werkwijze. Vanwege de toegenomen concentratie van andere inerte gascomponenten kan het uiteindelijk echter noodzakelijk zijn om de andere inerte gas-componenten af te voeren uit het systeem zodat deze toegepast kunnen worden bij andere toepassingen, waarbij een qua methaan verrijkt gas wordt geproduceerd. Bij het normaal in bedrijf zijn is het afgevoerde gas rijk aan CO_2 en heeft het een lage verwarmingswaarde, waardoor de toepassing daarvan beperkt is. Volgens de onderhavige uitvinding is het afgevoerde gas echter verarmd qua CO_2 en verrijkt qua andere gassen, gewoonlijk methaan, waardoor de verwarmingswaarde en toepasbaarheid daarvan toeneemt.

- 10 Bij de gasterugvoerbewerking kan de samenstelling van het gemengde syngas naar de Fischer-Tropsch-reactor veranderen omdat de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor CO_2 omzet in andere producten. Hoewel de concentratie van andere inerte gascomponenten toeneemt blijft de concentratie van reactieve syngascomponenten in het algemeen in wezen constant. Het gemengde syngas dat is verkregen is een
- 15 mengsel van vers syngas, gegenereerd in de syngas-generator, en teruggevoerd syngas dat is teruggevoerd uit de scheider. De volgende tabel verschaft gebruikelijke trajecten van syngassamenstellingen voor een werkwijze die syngas genereert uit een zuurstofbron met een zuiverheidsniveau van ongeveer 99,5%.

Component, mol%	Gebruikelijke FT-eenheid zonder CO_2 -omzetting	Met lage mate van CO_2 -omzetting	Met gemiddelde mate van CO_2 -omzetting	Met hoge mate van CO_2 -omzetting
H_2	30	30	30	30
CO	40	40	40	40
CO_2	20	15	10	5
$N_2 + Ar$	2	3	4	6
C_{1+} koolwaterstoffen	8	12	16	19

20

Voor het regelen van CO_2 -emissies dienen de bedrijfsomstandigheden in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor ongeveer als volgt te zijn:

Variabele	Breed	Bij voorkeur
Druk, atmosfeer	25-100	35-75
Temperatuur, °C	300-500	375-425
CO + CO ₂ omzetting, %	20-80	30-50
H ₂ :(CO + CO ₂) verhouding	1,25-3,0	1,5-1,75

Tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysatoren voor het eerst omzetten van CO₂ in methanol omvatten, maar zijn niet beperkt tot, metalen of oxiden van
 5 bijvoorbeeld zink, ijzer, kobalt, nikkel, ruthenium, thorium, rhodium, osmium, modificaties daarvan, combinaties daarvan en dergelijke.

Tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysatoren omvatten een zure component voor het omzetten van de methanol in koolwaterstofhoudende producten, gewoonlijk een of meer zeolieten en/of niet-zeolietische moleculaire zeven. Verder
 10 kunnen geschikte tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysatoren sterke vaste zuren omvatten. Zeolieten die betrekkelijk zuur zijn geven meer aromaten terwijl die welke betrekkelijk niet-zuur zijn meer isoparaffinen geven.

In gevallen dat een tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysator een zeoliet, naast de overgangsmetaalcomponent, omvat bepalen de eigenschappen van de
 15 zeoliet de aard van het reactieproduct. Als de zeoliet zuur wordt vindt waterstofoverdracht plaats. Door waterstofoverdracht worden enkele van de koolwaterstoffragmenten met een hoger molecuulgewicht omgezet in aromaten. De waterstof die wordt gegenereerd tijdens deze reactie wordt niet als moleculaire H₂ afgegeven in de gasfase maar wordt in plaats daarvan overgedragen naar alkenen met een lager molecuulgewicht. De
 20 alkenen met een lager molecuulgewicht worden vervolgens omgezet in minder waardevol LPG. Daarnaast kan waterstof van de aromaten CO tot methaan reduceren. Derhalve omvatten de producten van een tweevoudig functionele syngas-omzettingswerkwijze waarbij een zure katalysator wordt toegepast aromaat-rijke benzine en lichte gas-
 25 sen. De productie van minder waardevolle lichte gassen doet de productie van meer waardevolle benzine, of aromaten van petrochemische kwaliteit, teniet.

Als de zuurgraad van de zeoliet echter wordt verminderd wordt de waterstofoverdracht verminderd en blijven de koolwaterstoffen groeien tot het traject van straalmotorbrandstof en diesel in plaats van dat ze worden omgezet in aromaten. Omdat

de waterstofoverdracht wordt verminderd wordt de productie van licht gas eveneens verminderd. Voorgaande onderzoeken hebben gedemonstreerd dat als de zuurgraad van de zeoliet wordt verminderd, de gasproductie en aromaatproducten worden verminderd en een zeer hoog gehalte aan isoparaffinen wordt geproduceerd.

5 De waterstof die wordt gebruikt in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor hoeft niet in wezen geen verontreinigingen, zoals koolwaterstoffen, inerte gassen, stikstof en lichte alcoholen, te bevatten, maar dient echter >50% waterstof te bevatten. In tegenstelling tot een Fischer-Tropsch-katalysator die gemakkelijk wordt vergiftigd door zwavel is de tweevoudig functionele syngas-omzettingskatalysator 10 toleranter.

Een voorkeursuitvoeringsvorm van een syngas-omzettingswerkwijze, volgens de onderhavige uitvinding, wordt weergegeven in figuur 2. In deze uitvoeringsvorm wordt een voedingsstroom 10, die CH_4 , O_2 en H_2O omvat, toegevoerd aan een syngas-generator 12. De syngas-generator 12 genereert water en een eerste syngas. Het water verlaat 15 de syngas-generator 12 in een waterstroom 13 en het eerste syngas verlaat de syngas-generator 12 in een eerste syngasstroom 14. De eerste syngasstroom 14 wordt toegevoerd aan een eerste Fischer-Tropsch-reactor 16. Er wordt een Fischer-Tropsch-koolwaterstofsynthesereactie uitgevoerd in de eerste Fischer-Tropsch-reactor 16, waarbij een eerste koolwaterstofhoudend product en syngas dat niet heeft gereageerd (d.w.z. 20 een tweede syngas) worden geproduceerd.

Het eerste koolwaterstofhoudende product en het tweede syngas verlaten de Fischer-Tropsch-reactor in een eerste productstroom 17. De eerste productstroom 17 wordt toegevoerd aan een eerste scheider 18, waarin de eerste productstroom 17 wordt gescheiden in water, gas dat niet heeft gereageerd en een koolwaterstofhoudende 25 productstroom. Water verlaat de eerste scheider 18 in een waterstroom 19. Gas dat niet heeft gereageerd verlaat de scheider 18 in een stroom 28 met gas dat niet heeft gereageerd en koolwaterstofhoudend product verlaat de scheider 18 in een productstroom 20 die bestaat uit koolwaterstofhoudende producten, inclusief C_{5+} vloeistoffen.

De productstroom 20 wordt toegevoerd aan een tweede scheider 21, waarin de 30 koolwaterstofhoudende producten worden gescheiden in een $\text{C}_1\text{-C}_5$ product, met een H:C-verhouding in de buurt van ongeveer 2,0, nafta en een C_{10+} bevattend product met een H:C-verhouding in de buurt van ongeveer 2,0. Het $\text{C}_1\text{-C}_5$ product verlaat de tweede scheider 21 in een $\text{C}_1\text{-C}_5$ productstroom 23. De nafta verlaat de tweede scheider 21 in

een naftastroom 22. Het C_{10+} bevattende product verlaat de tweede scheider 21 in een C_{10+} productstroom 24. De naftastroom 22 wordt toegevoerd aan nafta-reformeerinrichting 25, waarin een C_6-C_{10} product, met een H:C-verhouding lager dan ongeveer 2,0, wordt geproduceerd. Het C_6-C_{10} product, met een H:C-verhouding lager dan ongeveer 2,0, verlaat de reformeerinrichting 25 in een productstroom 26. Tijdens het reformeren van nafta wordt waterstof geproduceerd. Waterstof verlaat de nafta-reformeerinrichting 25 in een waterstof-terugvoerstroom 27. De waterstof-terugvoerstroom 27 wordt gemengd met een gedeelte van de stroom 28 met gas dat niet heeft gereageerd, gegenereerd door de eerste scheider, voordat deze wordt toegevoerd aan een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor 30, waarbij een gemengde gasstroom 29 (d.w.z. een aangepast gas) wordt geproduceerd.

De gemengde gasstroom 29 wordt toegevoerd aan de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor 30, waarin een derde syngas en een tweede koolwaterstofhoudend product worden geproduceerd. Het derde syngas en het tweede koolwaterstofhoudende product verlaten de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor 30 in een tweede productstroom 31. De tweede productstroom 31 wordt vervolgens aan de eerste scheider 18 toegevoerd. Behalve dat deze wordt gemengd met teruggevoerde waterstof die is gegenereerd tijdens het reformeren van nafta verlaat een gedeelte van de stroom 28 met gas dat niet heeft gereageerd de werkwijze om te worden toegepast als brandstof. Dit gedeelte van de stroom 28 met gas dat niet heeft gereageerd omvat een overmaat CO , H_2 en CO_2 en verlaat de werkwijze in een overmaat-gasstroom 32. Ten minste een gedeelte van het derde syngas in de tweede productstroom 31 wordt in een stroom 35 geleid om te worden gemengd met de eerste syngasstroom 14, waarbij een gemengde syngasstroom 15 wordt geproduceerd. Bovendien wordt een ander gedeelte van de stroom 28 met gas dat niet heeft gereageerd teruggevoerd in een syngas-terugvoerstroom 33. De syngas-terugvoerstroom 33 wordt gemengd met de voedingsgasstroom 10, waarbij een gemengde voedingsgasstroom 11 wordt geproduceerd die wordt toegevoerd aan de syngas-generator 12. Tevens kan een gedeelte van de syngas-terugvoerstroom 33 in een stroom 34 worden gevoerd die wordt gemengd met de gemengde syngasstroom 15, waarbij een gemengde syngasstroom 36 wordt geproduceerd die wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor 16.

Terwijl de uitvoeringsvorm die wordt weergegeven in figuur 2 een enkele Fischer-Tropsch-reactor en een enkele tweevoudig functionele syngas-omzettingsreac-

tor omvat kunnen uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding extra Fischer-Tropsch-reactoren en/of tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactoren omvatten. Het kan bijvoorbeeld wenselijk zijn om extra reactoren en/of omzettingsreactoren op te nemen voor het verkrijgen van nog grotere afnames van de CO₂-emissies.

5

Voorbeeld

Bij het aanvankelijk bedrijven van het volgende voorbeeld wordt een eerste syngas toegevoerd aan een Fischer-Tropsch-reactor. Een tweede syngas wordt gewonnen
 10 uit de Fischer-Tropsch-reactor en toegevoerd aan een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor. Een derde syngas wordt gewonnen uit de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor. Dit derde syngas kan vervolgens worden gemengd met het eerste syngas voor het vormen van een gemengd syngas, dat wordt toegevoerd aan de Fischer-Tropsch-reactor.

15 Een "eerste syngas" vertegenwoordigt een syngasproduct van een syngas-generator. Een "gemengd syngas" vertegenwoordigt een syngas dat is bereid door het combineren van het eerste syngas en een syngas dat een derde syngas bevat. Een "tweede syngas" vertegenwoordigt een syngasproduct van een Fischer-Tropsch-reactor dat syngas omvat dat niet heeft gereageerd. Een "aangepast syngas" vertegenwoordigt
 20 de tweede syngas bevattende stroom nadat waterstof is toegevoegd voor het bereiken van een H₂:(CO + CO₂) molverhouding hoger dan ongeveer 1,0, bij voorkeur tussen ongeveer 1,25 en ongeveer 3,0. Een "derde syngas" vertegenwoordigt een syngasproduct van een tweevoudig functionele syngas-omzettingseenheid die aangepast syngas dat niet heeft gereageerd omvat.

25 In dit voorbeeld wordt een eerste syngas uit methaan gevormd door reacties die partiële oxidatie in een syngas-generator omvatten. De zuurstof die wordt toegepast bij de vorming van het eerste syngas heeft een zuiverheid van ongeveer 99,5 vol%. Het eerste syngas van de syngas-generator bevat ongeveer 5 vol% CO₂. Water dat wordt geproduceerd in de syngas-generator wordt afgescheiden van andere componenten en
 30 wordt geloosd. Het eerste syngas kan worden gemengd met een derde syngas alsook gas dat niet heeft gereageerd uit de Fischer-Tropsch-reactor, waarbij een gemengd syngas wordt gevormd. Het gemengde syngas heeft een CO₂-gehalte van ongeveer 10 vol%. Het gemengde syngas wordt in een Fischer-Tropsch-reactor onder toepassing

van een kobalt bevattende katalysator in een suspensiebed verwerkt. Het tweede syngas, dat aanwezig is in de producten van de Fischer-Tropsch-reactor, heeft een hoger CO_2 -gehalte, indien uitgedrukt op basis van C_3 - en species met een lager molecuulgewicht, inclusief inerte componenten, dan aanwezig was in het gemengde syngas.

5 Gasvormige en vloeibare producten van de Fischer-Tropsch-reactor worden naar een scheidingscomplex gevoerd dat bestaat uit API-scheiders, destillatiekolommen en andere standaardapparatuur. Uit een reactor met een suspensiebed verlaat het effluens de reactor als twee of meer stromen, waarbij ten minste een stroom een damp is en een stroom een vloeistof is. De dampstroom die de Fischer-Tropsch-reactor verlaat bevat
10 het tweede syngas. De stromen die worden geproduceerd door het scheidingscomplex omvatten water, koolwaterstofhoudende producten en syngas dat niet heeft gereageerd. Omdat een scheidingscomplex nodig is voor zowel de producten van de Fischer-Tropsch- als de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor kan een enkel scheidingscomplex worden toegepast voor beide reactoren.

15 Een gedeelte van het derde syngas wordt gemengd met het eerste syngas uit de syngas-generator, waarbij een gemengde syngasstroom wordt geproduceerd die kan worden gemengd met een gedeelte van het syngas dat niet heeft gereageerd uit de scheider, waarbij een gemengd syngas wordt gevormd. Het gemengde syngas wordt vervolgens verwerkt in de Fischer-Tropsch-reactor.

20 Een gedeelte van het syngas uit de scheider dat het tweede syngas bevat wordt, samen met een gedeelte van het derde syngas, gemengd met H_2 , dat later in het proces is geproduceerd, voor het produceren van een aangepast syngas met een $\text{H}_2:(\text{CO} + \text{CO}_2)$ verhouding van ongeveer 1,6. Het syngas wordt vervolgens verwerkt in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor. Het derde syngas, dat aanwezig is in
25 de producten van de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor, heeft een lager CO_2 -gehalte, indien uitgedrukt op basis van CO , H_2 en CO_2 , dan aanwezig was in de syngasvoeding naar de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor. De CO_2 -omzetting in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactie bedraagt ongeveer 40% en de temperatuur en druk die worden toegepast tijdens de omzetting bedragen
30 ongeveer 400°C respectievelijk ongeveer 60 atmosfeer.

Het effluens van de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor wordt naar het scheidingscomplex gevoerd. Het koolwaterstofhoudende product van het scheidingscomplex wordt verder gescheiden, waarbij een C_5 -product, een $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ bevat-

tend product en een C_{10+} bevattend product worden verschaft. Het C_{10+} bevattende product wordt omgezet in producten, waaronder, maar niet beperkt tot, een dieselbrandstof met een H:C-molverhouding van ongeveer 2,0 of hoger. Het C_6-C_{10} bevattende product wordt gereformeerd voor het produceren van een aromatisch product, met een H:C-molverhouding lager dan ongeveer 2,0, en H_2 . De H_2 wordt teruggevoerd naar de
5 tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor, waarin het wordt gebruikt voor het omzetten van CO_2 .

Hoewel de onderhavige uitvinding is beschreven met betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen is het de bedoeling dat deze aanvraag al die verschillende
10 veranderingen en substituties omvat die kunnen worden uitgevoerd door een deskundige zonder dat wordt afgeweken van de geest en omvang van de bijgevoegde conclusies.

Conclusies

1. Werkwijze voor het omzetten van syngas onder toepassing van een Fischer-Tropsch-reactor, waarbij de werkwijze omvat:

- 5 a) het vormen van een eerste syngas;
- b) het laten reageren van ten minste een gedeelte van het eerste syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ bevat in een Fischer-Tropsch-reactor voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat;
- 10 c) het mengen van het tweede syngas met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas met een molverhouding van H₂:(CO + CO₂) van ten minste ongeveer 1,0; en
- d) het laten reageren van ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor voor het vormen van een tweede
- 15 koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een lagere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij ten minste een gedeelte van het derde syngas als brandstof bij de werkwijze wordt toegepast.

20

3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de Fischer-Tropsch-reactor een reactor is die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit een reactor met een suspensiebed, een reactor met een vast bed, een reactor met een gefluïdiseerd bed en combinaties daarvan.

- 25 4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de Fischer-Tropsch-reactor een reactor met een suspensiebed is die een Fischer-Tropsch-katalysator omvat die kobalt bevat.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor een katalysator omvat die ten minste een element omvat dat wordt
- 30 gekozen uit de groep die bestaat uit koper, chroom, aluminiumoxide, zink, ijzer, kobalt, nikkel, ruthenium, thorium, rhodium, osmium en combinaties daarvan.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de katalysator een zeoliet omvat.

7. Werkwijze volgens conclusie 6, waarbij de zeoliet een MFI-structuur heeft.

5 8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het aangepaste syngas een molverhouding van $H_2:(CO+CO_2)$ tussen ongeveer 1,25 en ongeveer 3,0 heeft.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor wordt bedreven onder omstandigheden die een temperatuur tussen ongeveer 300°C en ongeveer 500°C en een druk tussen ongeveer 25 atmosfeer en ongeveer 100 atmosfeer omvatten.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, waarbij de temperatuur tussen ongeveer 375°C en ongeveer 425°C ligt en de druk tussen ongeveer 35 atmosfeer en ongeveer 75 atmosfeer ligt.

15 11. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de CO_2 -omzetting in de tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor tussen ongeveer 20% en ongeveer 80% ligt.

12. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de waterstof bevattende stroom die 20 wordt gemengd met het tweede syngas wordt verkregen uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit het reformeren van C_6-C_{10} nafta, waterstof die niet heeft gereageerd van het hydroverwerken van een C_{10+} bevattende voeding, syngas en combinaties daarvan.

25 13. Werkwijze volgens conclusie 1, die verder het winnen van waterstof voor toepassing in de waterstof bevattende stroom omvat door het toepassen van een terugwinwerkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit adsorptie, absorptie, cryogene scheiding, membraanscheiding en combinaties daarvan.

30 14. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de waterstof bevattende stroom voor, tijdens of na het toevoeren aan de tweevoudig functionele syngasreactor met het tweede syngas wordt gemengd.

15. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de waterstof bevattende stroom voor, tijdens of na het toevoeren aan de tweevoudig functionele syngasreactor wordt gemengd met het tweede syngas.

- 5 16. Werkwijze voor de omzetting van syngas onder toepassing van een Fischer-Tropsch-reactor, waarbij de werkwijze omvat:
- a) het vormen van een eerste syngas;
 - b) het laten reageren van ten minste een gedeelte van een gemengd syngas, dat ten minste een gedeelte van het eerste syngas omvat en dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ bevat, in een Fischer-Tropsch-reactor voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat;
 - 10 c) het mengen van het tweede syngas met een waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een aangepast syngas met een molverhouding van H₂:(CO + CO₂) van ten minste ongeveer 1,0;
 - 15 d) het laten reageren van ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas in een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een lagere hoeveelheid CO₂ omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas; en
 - 20 e) het mengen van ten minste een gedeelte van het derde syngas met ten minste een gedeelte van het eerste syngas voor het vormen van het gemengde syngas.

16. Werkwijze volgens conclusie 15, waarbij het gemengde syngas een CO₂-gehalte van ongeveer 15 vol% of minder heeft.

25

17. Werkwijze volgens conclusie 16, waarbij het CO₂-gehalte ongeveer 10 vol% of minder bedraagt.

18. Gas-tot-vloeistoffen-installatie, omvattende:

- 30 a) een Fischer-Tropsch-reactor waarin ten minste een gedeelte van een eerste syngas, dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat, reageert voor het vormen van een eerste koolwaterstofhoudend product en een tweede syngas dat ten minste ongeveer 2 vol% CO₂ omvat;

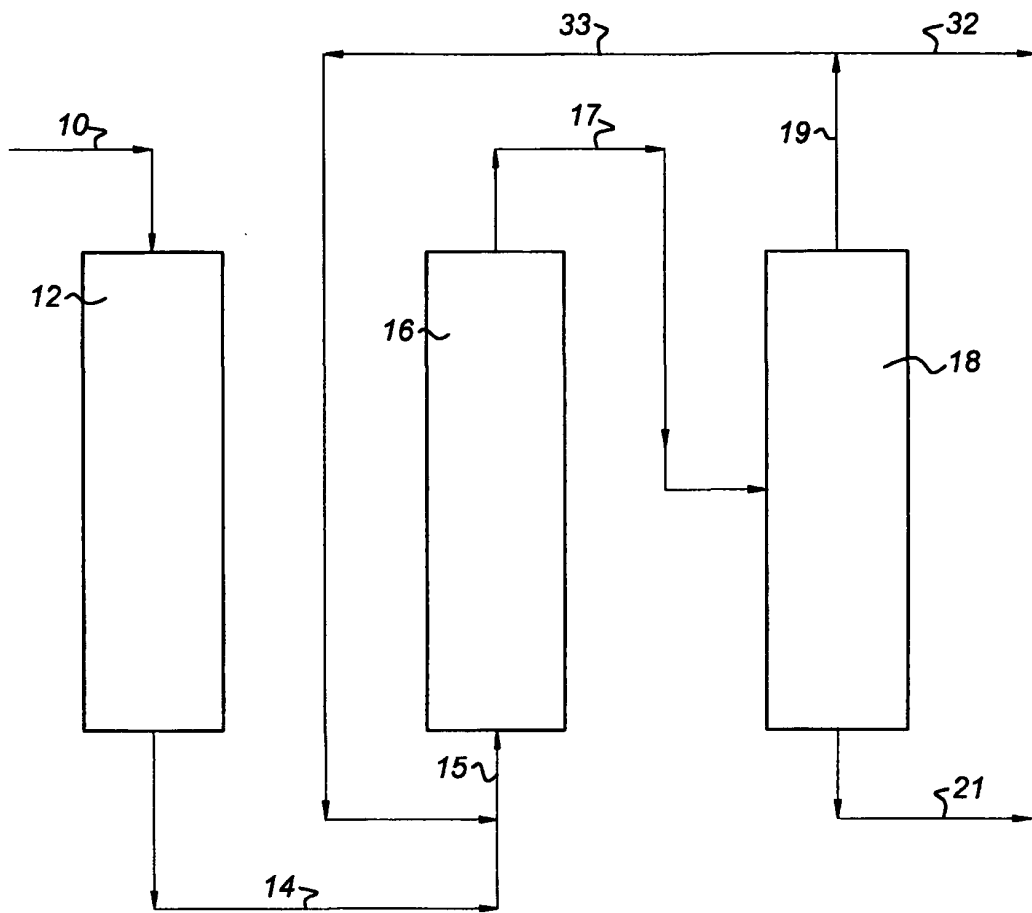
- b) een waterstofbron die een waterstof bevattende stroom levert die wordt gemengd met het tweede syngas voor het vormen van een aangepast syngas; en
- c) een tweevoudig functionele syngas-omzettingsreactor waarin ten minste een gedeelte van het aangepaste syngas reageert voor het vormen van een tweede koolwaterstofhoudend product en een derde syngas dat een lagere hoeveelheid CO_2 omvat dan aanwezig was in het aangepaste syngas.
- 5

19. Installatie volgens conclusie 18, waarbij de Fischer-Tropsch-reactor een reactor is die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit een reactor met een suspensiebed, een reactor met een vast bed, een reactor met een gefluïdiseerd bed en combinaties daarvan.

10

20. Installatie volgens conclusie 18, waarbij de Fischer-Tropsch-reactor een reactor met een suspensiebed is die een Fischer-Tropsch-katalysator omvat die kobalt bevat.

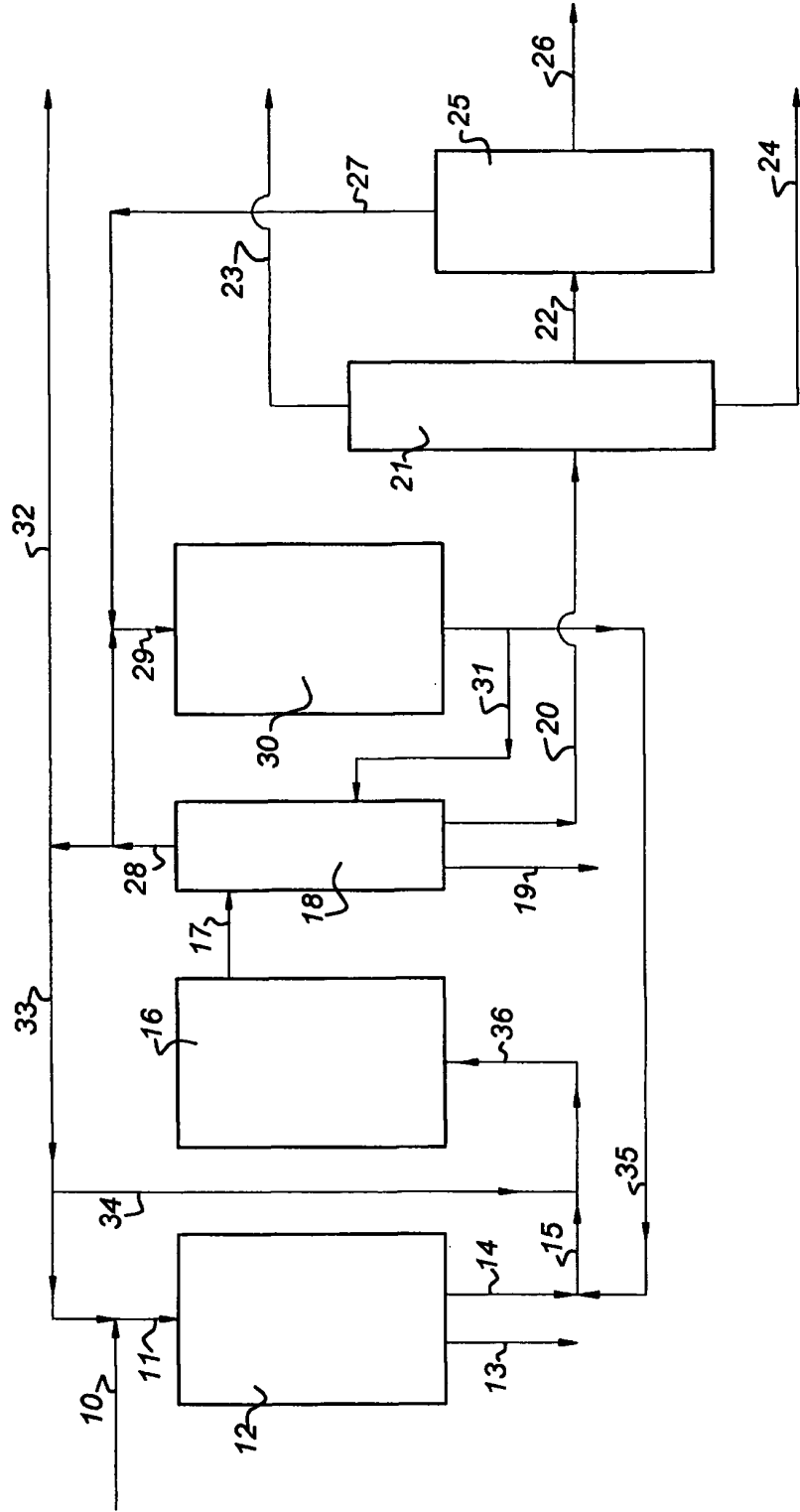
Fig 1



1027594 -

1027594-

Fig 2





OCTROOICENTRUM NEDERLAND

ONDERZOEKSRAPPORT

BETREFFENDE HET RESULTAAT VAN HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

OCTROOIAANVRAAG NR.:

NO 135585

NL 1027594

RELEVANTE LITERATUUR

Categorie ¹	Literatuur met, voor zover nodig, aanduiding van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) nr.	Classificatie (IPC)
X	US 5 763 716 A (BENHAM CHARLES B [US] ET AL) 9 juni 1998 (1998-06-09)	1,3,5,8, 11-15, 18-19	INV. C10G2/00
Y	* conclusie 1 * * kolom 5, regel 46 - regel 52 * * kolom 8, regel 26 - regel 55 * * kolom 12, regel 21 - regel 25 * * voorbeeld 11 * * figuur 4 *	1,3,5-6, 8-15, 18-19	
Y	US 6 376 562 B1 (IHM SON-KI [KR] ET AL) 23 april 2002 (2002-04-23) * conclusies 1,5 * * voorbeeld 4 *	1,3,5-6, 8-15, 18-19	
Indien gewijzigde conclusies zijn ingediend, heeft dit rapport betrekking op de conclusies ingediend op:			Onderzochte gebieden van de techniek C10G
Plaats van onderzoek: 's-Gravenhage		Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 18 juni 2009	Bevoegd ambtenaar: De Herdt, Oswald

¹ CATEGORIE VAN DE VERMELDE LITERATUUR

X: de conclusie wordt als niet nieuw of niet inventief beschouwd ten opzichte van deze literatuur
Y: de conclusie wordt als niet inventief beschouwd ten opzichte van de combinatie van deze literatuur met andere geciteerde literatuur van dezelfde categorie, waarbij de combinatie voor de vakman voor de hand liggend wordt geacht
A: niet tot de categorie X of Y behorende literatuur die de stand van de techniek beschrijft
O: niet-schriftelijke stand van de techniek
P: tussen de voorangsdatum en de indieningsdatum gepubliceerde literatuur

T: na de indieningsdatum of de voorangsdatum gepubliceerde literatuur die niet bezwarend is voor de octrooiaanvraag, maar wordt vermeld ter verheldering van de theorie of het principe dat ten grondslag ligt aan de uitvinding
E: eerdere octrool(aanvraag), gepubliceerd op of na de indieningsdatum, waarin dezelfde uitvinding wordt beschreven
D: in de octrooiaanvraag vermeld
L: om andere redenen vermelde literatuur
&: lid van dezelfde octroofamilie of overeenkomstige octroöpublicatie

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

NO 135585
NL 1027594

Het aanhangsel bevat een opgave van elders gepubliceerde octrooiaanvragen of octrooien (zogenaamde leden van dezelfde octrooifamilie), die overeenkomen met octroolschriften genoemd in het rapport.

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per
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.

18-06-2009

In het rapport genoemd octroolgeschrift		Datum van publicatie	Overeenkomend(e) geschrift(en)	Datum van publicatie
US 5763716	A	09-06-1998	US 5620670 A	15-04-1997
US 6376562	B1	23-04-2002	KR 20000042285 A	15-07-2000