

19



Octrooi centrum
Nederland

11 1029031

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1029031

51 Int.Cl.:
C01B3/50 (2006.01)

22 Ingediend: 12.05.2005

30 Voorrang:
13.05.2004 US 10/844378

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

41 Ingeschreven:
15.11.2005 I.E. 2006/01

72 Uitvinder(s):
Daniel Chinn te Concord, Californië (US).
Clifford M. Lowe te Moraga, Californië (US).
Paul Bryan te Pinole, Californië (US).

47 Dagtekening:
27.10.2006

45 Uitgegeven:
02.01.2007 I.E. 2007/01

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

54 **Winnen van waterstof uit koolwaterstof-syntheseprocessen.**

57 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een waterstofrijke stroom uit een qua waterstof verarmde stroom. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een koolwaterstof-syntheseprocess, bijvoorbeeld een Fischer-Tropsch-proces, waaruit zowel koolwaterstoffen als waterstof met een hoge zuiverheidsgraad worden verkregen. De werkwijze omvat het in contact brengen van de qua waterstof verarmde stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan en een tweede omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een met CO₂ verrijkt permeaat en een waterstof bevattende retentaat. De waterstof met een hoge zuiverheidsgraad wordt bereid uit het waterstof bevattende retentaat. De aldus verkregen waterstof met een hoge zuiverheidsgraad kan worden toegepast in een werkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit het opwerken van koolwaterstoffen die zijn bereid met het koolwaterstof-syntheseprocess, het hydrobehandelen van een aardgasstroom, het terugvoeren naar de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid, de productie van waterstof met een hoge zuiverheidsgraad, het regenereren van een katalysator en combinaties daarvan.

NL C 1029031

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

Octrooi centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

Winnen van waterstof uit koolwaterstof-syntheseprocessen

Gebied van de uitvinding

5 De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het produceren van een waterstofrijke stroom uit stromen die een lage concentratie aan waterstof bevatten, d.w.z. een qua waterstof verarmde stroom. Meer in het bijzonder heeft de uitvinding betrekking op een koolwaterstof-syntheseproces, bijvoorbeeld een Fischer-Tropsch-proces, waarbij zowel koolwaterstoffen als waterstof met een hoge zuiverheidsgraad
10 worden bereid.

Achtergrond van de uitvinding

Uit de stand der techniek zijn veel werkwijzen bekend voor het omzetten van
15 koolwaterstofbronnen, zoals aardgas, kolen, cokes, in meer waardevolle koolwaterstofproducten. Een gebruikelijk omzettingsproces omvat het eerst omzetten van de koolwaterstofbron in synthese- of syngas, hetgeen een mengsel is van water, kooldioxide, koolmonoxide en waterstof. Als de koolwaterstofbron aardgas is wordt een katalytische reformeringsreactie toegepast voor het bereiden van syngas. Als de
20 bron restolie of een vaste voeding is wordt partiële oxidatie of vergassing toegepast. Het syngas kan vervolgens als voeding worden toegepast voor het bereiden van een grote reeks van chemicaliën, waaronder vloeibare brandstoffen, methanol, ammoniak, azijnzuur, dimethylether, oxo-alcoholen en isocyanaten.

Afgelegen aardgasvoorraden kunnen via de aanvankelijke productie van syngas
25 worden omgezet in gebruikelijke transportbrandstoffen, chemische voedingen en smeermiddelen. Het Fischer-Tropsch-proces is de gebruikelijke manier voor het omzetten van syngas in transportbrandstoffen en smeermiddelen. Daarnaast kan aardgas worden omgezet in syngas, gevolgd door methanol-synthese, waarbij de methanol wordt toegepast voor het bereiden van een grote verscheidenheid van
30 chemicaliën.

In het bijzonder kan een Fischer-Tropsch-synthesereactie worden toegepast voor het synthetiseren van koolwaterstofproducten met een hoger molecuulgewicht uit synthesegas. Bij Fischer-Tropsch-synthesereacties wordt synthesegas omgezet in

koolwaterstoffen door contact met een Fischer-Tropsch-katalysator onder reactieomstandigheden. De producten van een Fischer-Tropsch-proces kunnen variëren van C_1 tot C_{200+} , met het grootste gedeelte in het traject van C_5 - C_{100+} . De Fischer-Tropsch-synthesereactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypes, 5 waaronder bijvoorbeeld reactoren met een vast bed, die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluïdiseerd bed of een combinatie van verschillende soorten reactoren.

Op overeenkomende wijze kan methanol uit een grote reeks van koolwaterstofvoedingen worden bereid door het aanvankelijk omzetten van de voeding 10 in synthese gas door reformeren of vergassen. Methanol-synthese kan vervolgens worden uitgevoerd via een katalytische reactie.

Koolwaterstof-syntheseprocessen vereisen gewoonlijk een bron van waterstofgas voor toepassing bij de werkwijze. Bij wijze van voorbeeld kunnen aardgasvoedingen naar de synthese gas-generator hydrobehandelen vereisen voor de toevoer daarvan aan 15 de synthese gas-generator. Daarnaast worden Fischer-Tropsch-producten, hoewel deze in hoge mate paraffinisch zijn, gewoonlijk opgewerkt volgens een of meer hydroconversieprocessen voor het verschaffen van meer waardevolle producten. Voorbeelden van hydroconversieprocessen omvatten hydrobehandelen, hydrokraken, hydroisomerisatie en hydrofinishen. Bij deze 20 hydroconversie/hydrobehandelingsprocessen wordt duur waterstofgas verbruikt.

Gebruikelijke bronnen van waterstofgas zijn duur. Het waterstofgas kan worden verkregen uit een gebruikelijke stoomreformeringsinrichting voor methaan; de 25 apparatuur is echter duur en de werkwijze vereist een aardgasvoeding, die in plaats daarvan kan worden toegepast voor het genereren van extra syngas en uiteindelijk meer waardevolle producten met een hoger molecuulgewicht. Koolwaterstof-syntheseprocessen genereren gasstromen die lage concentraties aan waterstof omvatten. De waterstof is echter in zodanig lage concentraties aanwezig, dat deze gasstromen gewoonlijk naar stookgassystemen worden gevoerd.

Daar koolwaterstof-syntheseprocessen waterstofgas vereisen en gebruikelijke 30 bronnen van waterstofgas duur zijn, zijn er pogingen geweest tot het ontwikkelen van goedkopere en efficiëntere bronnen van waterstofgas voor toepassing bij deze koolwaterstof-syntheseprocessen. Bijvoorbeeld worden in de Amerikaanse octrooischriften 6043288 en 6103773 en WO 02/051744 werkwijzen beschreven voor

het produceren van waterstof uit een synthesegasvoeding. In het Amerikaanse octrooischrift 5082551 wordt een werkwijze beschreven voor het afscheiden van H₂-rijk gas van het effluens van een hydroconversiezone en in het Amerikaanse octrooischrift 6147126 worden werkwijzen beschreven voor het toepassen van het H₂-rijke staartgas van een hydroconversieproces voor ten minste ofwel (i) het regenereren van de katalysator van de koolwaterstof-synthesereactie, (ii) de koolwaterstofsynthese ofwel (iii) de productie van waterstof. In het Amerikaanse octrooischrift 5844005 wordt de toepassing van een waterstof bevattend staartgas uit een koolwaterstof-synthesereactor als een waterstof bevattend regeneratiegas voor een katalysator beschreven. Als CO aanwezig is in het waterstof bevattende staartgas is het CO-gehalte lager dan 10 mol% van het gas en is de molverhouding van H₂ tot CO hoger dan 3:1.

Dienovereenkomstig is er in de stand der techniek behoefte aan een goedkope en efficiënte bron van waterstofgas. Als zodanig is er in de stand der techniek behoefte aan werkwijzen voor het verschaffen van waterstofgas met een hoge zuiverheidsgraad uit gasstromen die lage concentraties aan waterstof omvatten. Daarnaast is er in de stand der techniek behoefte aan een koolwaterstof-synthesep proces waarbij de waterstof die wordt vereist voor het hydrobehandelen van de aardgasvoeding en/of het opwerken van de producten goedkoop en efficiënt wordt verschaft uit het koolwaterstof-synthesep proces zelf, zodat de toepassing van waterstof van een externe bron wordt geminimaliseerd. Deze uitvinding verschaft dergelijke werkwijzen.

Samenvatting van de uitvinding

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. In een uitvoeringsvorm omvat de werkwijze het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesep proces onder toepassing van syngas en het isoleren van een gasvormige stroom die waterstof omvat uit het koolwaterstof-synthesep proces. De gasvormige stroom die waterstof omvat wordt in contact gebracht met een eerste omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een eerste qua CO₂ verrijkt permeaat en een eerste waterstof bevattend retentaat. Het eerste waterstof bevattende retentaat wordt door een watergas-verschuivingsreactor gevoerd voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom. De waterstof bevattende stroom wordt in contact gebracht met een tweede omgekeerd-selectief membraan voor het

verschaffen van een tweede qua CO₂ verrijkt permeaat en een tweede waterstof bevattende retentaat. Het tweede waterstof bevattende retentaat wordt door een drukschommelingsadsorptie-eenheid gevoerd voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol% waterstof omvat.

5 In een andere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. De werkwijze omvat het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesep proces, het isoleren van een qua waterstof verarmde stroom uit het koolwaterstof-synthesep proces en het isoleren van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol% waterstof omvat uit de qua waterstof
10 verarmde stroom volgens een werkwijze die het in contact brengen van de waterstof bevattende stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan en een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat.

In een verdere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een geïntegreerd Fischer-Tropsch-proces. De werkwijze omvat het uitvoeren van een
15 Fischer-Tropsch-proces onder toepassing van syngas voor het verschaffen van een koolwaterstof-productstroom en een qua waterstof verarmde stroom; het isoleren van een waterstofrijke stroom uit de qua waterstof verarmde stroom volgens een werkwijze die het in contact brengen van de qua waterstof verarmde stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan en een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat;
20 en het opwerken van ten minste een gedeelte van de koolwaterstof-productstroom door deze te laten reageren met ten minste een gedeelte van de waterstofrijke stroom.

In een andere uitvoeringsvorm heeft de onderhavige uitvinding betrekking op een werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. De werkwijze omvat het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesep proces onder toepassing van syngas voor het
25 verschaffen van ten minste een koolwaterstofstroom en een qua waterstof verarmde stroom. Een waterstof bevattende stroom wordt geïsoleerd uit de qua waterstof verarmde stroom volgens een werkwijze die het in contact met een eerste omgekeerd-selectief membraan, het uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie en het in contact brengen met een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat, waarbij de
30 waterstofconcentratie op watervrije basis van de waterstof bevattende stroom ten minste 5 vol% hoger is dan de waterstofconcentratie op watervrije basis van de qua waterstof verarmde stroom. De waterstof bevattende stroom wordt door een

drukschommelingsadsorptie-eenheid gevoerd voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol.% waterstof omvat.

Korte beschrijving van de tekeningen

5

Figuur 1 is een schematisch stroomschema van een uitvoeringsvorm van de uitvinding.

Figuur 2 geeft tabel II, hetgeen een samenvatting per stroom is van de inhoud van de gasstromen van figuur 1. De samenvatting per stroom is gegenereerd door
10 modellering met een computer.

Figuur 3 is een schematisch stroomschema van een tweede uitvoeringsvorm van de uitvinding.

Figuur 4 geeft tabel III, hetgeen een samenvatting per stroom is van de inhoud van de gasstromen van figuur 3. De samenvatting per stroom is gegenereerd door
15 modellering met een computer.

Figuur 5 is een schematisch stroomschema van een derde uitvoeringsvorm van de uitvinding.

Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding

20

Volgens de onderhavige uitvinding worden werkwijzen verschaft voor het isoleren van een waterstofrijke stroom. Verrassenderwijs maken de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding de isolatie van een waterstofrijke stroom uit stromen die een lage concentratie aan waterstof omvatten mogelijk. Bij voorkeur worden de qua
25 waterstof verarmde stromen geïsoleerd uit een koolwaterstof-synthesep proces. Lage concentraties aan waterstof voorkomen gewoonlijk de toepassing van drukschommelingsadsorptie voor het winnen van waterstofrijke stromen. Teneinde effectief te functioneren vereist drukschommelingsadsorptie gewoonlijk een waterstofvoeding met meer dan 40 vol.% waterstof. De werkwijzen volgens de
30 onderhavige uitvinding maken echter de isolatie van een waterstofrijke stroom uit een qua waterstof verarmde stroom, in het bijzonder een stroom die minder dan 40 vol.% waterstof, bij voorkeur minder dan 35 vol.% waterstof omvat, mogelijk.

Bij de werkwijzen voor het isoleren van een waterstofrijke stroom volgens de onderhavige uitvinding worden werkwijzen toegepast voor het verhogen van de concentratie van waterstof in de stroom. Deze werkwijzen omvatten het toepassen van een of meer omgekeerd-selectieve membranen die selectief permeabel zijn voor
5 kooldioxide en aldus kooldioxide afscheiden van de andere componenten van de qua waterstof verarmde gasstroom.

Bij voorkeur worden de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding toegepast voor het isoleren van waterstofrijke stromen uit stromen die worden geproduceerd bij koolwaterstof-syntheseprocessen en de aldus geïsoleerde waterstofrijke stromen
10 kunnen vervolgens worden toegepast bij de koolwaterstof-syntheseprocessen, waarbij aldus een geïntegreerd proces wordt verschaft.

De waterstofrijke stromen die zijn geïsoleerd volgens de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding kunnen worden toegepast voor ieder doel waarvoor waterstofgas met een hoge zuiverheidsgraad nodig is. Bij wijze van voorbeeld kunnen
15 de waterstofrijke stromen worden toegepast bij een werkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) het opwerken van een koolwaterstof-productstroom uit het koolwaterstof-syntheseproses; ii) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (iii) het terugvoeren van de waterstofrijke stroom naar een reactie-eenheid voor de koolwaterstofsynthese; (iv) de productie van waterstof voor toepassingen buiten het
20 koolwaterstof-syntheseproses; (v) het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; en (vi) combinaties daarvan.

Definities

25 De volgende uitdrukkingen worden toegepast in de beschrijving en deze hebben, tenzij anders aangegeven, de volgende betekenissen.

Het koolwaterstof-syntheseproses heeft betrekking op een reeks van processtappen voor de omzetting van een koolwaterstofbron, zoals aardgas, zware olie en kolen, in meer waardevolle koolwaterstoffen. Het koolwaterstof-syntheseproses
30 omvat eerst het omzetten van de koolwaterstofbron in synthesegas of syngas. Het synthesegas wordt vervolgens omgezet in meer waardevolle koolwaterstoffen door een koolwaterstof-synthesereactie. Het koolwaterstof-syntheseproses kan een of meer opwerkingsstappen omvatten voor het opwerken van de koolwaterstoffen tot een of

meer verkoopbare koolwaterstofhoudende producten. Koolwaterstof-syntheseprocessen kunnen worden toegepast voor het produceren van een grote reeks van producten, waaronder vloeibare brandstoffen, methanol, azijnzuur, dimethylether, oxo-alcoholen en isocyanaten. Koolwaterstof-syntheseprocessen omvatten Fischer-Tropsch-processen, methanol-syntheseprocessen en dergelijke.

Een koolwaterstof-synthesereactie heeft betrekking op de reactie waarbij synthesegas wordt omgezet in hogere koolwaterstoffen. Koolwaterstof-synthesereacties omvatten Fischer-Tropsch-synthesereacties, methanol-synthesereacties en dergelijke.

Verkregen via een Fischer-Tropsch-proces betekent dat de desbetreffende voedingsfractie, voeding, productstroom of staartgas afkomstig is van of in enig stadium wordt geproduceerd met een Fischer-Tropsch-proces.

Een "via Fischer-Tropsch verkregen stroom" of "Fischer-Tropsch-stroom" betekent dat de stroom afkomstig is van of in enig stadium wordt geproduceerd met een Fischer-Tropsch-proces.

In hoge mate paraffinisch betekent dat de desbetreffende voeding, mengfractie of product meer dan 70 gew.% paraffinen, bij voorkeur 80 gew.% of meer paraffinen en met de meeste voorkeur 90 gew.% of meer paraffinen bevat.

Syngas of synthesegas is een mengsel dat zowel waterstof als koolmonoxide omvat. Naast deze species kunnen ook water, kooldioxide, niet omgezette lichte koolwaterstofvoeding en verschillende verontreinigingen aanwezig zijn.

Permeaat betekent de gasstroom die selectief door het membraan passeert. Als zodanig is het membraan selectief permeabel voor het permeaat.

Retentaat betekent de gasstroom die niet door het membraan passeert en dus aan de toevoerkant van het membraan blijft. Als zodanig is het membraan niet selectief permeabel voor het retentaat.

Omgekeerd-selectief membraan is een membraan dat selectief permeabel is voor een beter oplosbare gascomponent. Volgens de onderhavige uitvinding is het omgekeerd-selectieve membraan selectief permeabel voor CO₂ en aldus laat het membraan selectief CO₂ door terwijl het de doorgang van minder oplosbare componenten in de oorspronkelijke voedingsstroom, inclusief waterstof, beperkt. Bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding kunnen een of meer omgekeerd-selectieve membranen, bij voorkeur een of twee membranen, worden toegepast.

Met CO₂ verrijkt permeaat betekent de gasstroom die door het omgekeerd-selectieve membraan passeert. Het omgekeerd-selectieve membraan is selectief permeabel voor CO₂ en als zodanig laat het membraan selectief CO₂ door, hetgeen resulteert in een gasstroom die verrijkt is qua CO₂ en verarmd is qua de minder oplosbare componenten van de oorspronkelijke gasvoeding. Er dient te worden opgemerkt dat het membraan selectief permeabel is voor CO₂.

Selectief permeabel duidt op een hogere selectiviteit voor CO₂ in vergelijking met de minder oplosbare componenten van de oorspronkelijke gasvoeding; selectief permeabel vereist echter geen volledige scheiding van de componenten van de oorspronkelijke gasvoeding.

Waterstof bevattend retentaat betekent de gasstroom die niet door het membraan passeert. Het omgekeerd-selectieve membraan is selectief permeabel voor CO₂ en als zodanig beperkt het membraan de doorgang van de minder oplosbare gascomponenten in de oorspronkelijke voeding, inclusief waterstof, hetgeen resulteert in een waterstof bevattend retentaat. Het waterstof bevattende retentaat omvat waterstof, alsook andere componenten van het oorspronkelijke gas waarvoor het membraan niet selectief permeabel is. Het membraan volgens de onderhavige uitvinding is selectief permeabel voor CO₂ en aldus omvat de gasstroom, die niet door het membraan passeert, waterstof, alsook andere componenten van het oorspronkelijke gas waarvoor het membraan niet selectief permeabel is. Selectief permeabel duidt op een hogere selectiviteit voor CO₂ in vergelijking met de minder oplosbare componenten van de oorspronkelijke gasvoeding; selectief permeabel vereist echter geen volledige scheiding van de componenten van de oorspronkelijke gasvoeding en aldus kan het waterstof bevattende retentaat resterend CO₂ alsook waterstof en de andere componenten van het oorspronkelijke gas waarvoor het membraan niet selectief permeabel is omvatten.

Waterstofrijke stroom betekent een stroom die meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof omvat.

Qua waterstof verarmde stroom betekent een stroom die minder dan 40 vol.% waterstof, bij voorkeur minder dan 35 vol.% waterstof en met meer voorkeur minder dan 30 vol.% waterstof omvat.

Waterstofstromen met een lage waarde zijn qua waterstof verarmde stromen en omvatten dus minder dan 40 vol.% waterstof, bij voorkeur minder dan 35 vol.% waterstof en met meer voorkeur minder dan 30 vol.% waterstof.

Geïntegreerd proces betekent een proces dat een volgorde van stappen omvat, waarvan er enkele parallel kunnen zijn aan andere stappen in het proces, maar die onderling verband houden of op enige wijze afhankelijk zijn van ofwel eerdere ofwel latere stappen in het totale proces. Aldus omvat een voeding naar een stap in een geïntegreerd proces een product van een voorgaande stap in het proces; daarnaast is een product van een stap in een geïntegreerd proces een voeding, ofwel alleen ofwel als een mengsel met andere voedingen, voor een of meer erop volgende stappen in een geïntegreerd proces.

"Koolwaterstof of koolwaterstofhoudend" betekent een verbinding of stof die waterstof- en koolstofatomen bevat, welke tevens heteroatomen zoals zuurstof, zwavel of stikstof kan omvatten.

Alle percentages hierin zijn, tenzij anders vermeld, volumepercenten.

De onderhavige uitvinding verschaft werkwijzen voor het isoleren van een waterstofrijke stroom uit een qua waterstof verarmde stroom. Zoals hiervoor is gegeven omvat de waterstofrijke stroom meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof en omvat de qua waterstof verarmde stroom minder dan 40 vol.% waterstof, bij voorkeur minder dan 35 vol.% waterstof. Bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding voor het isoleren van een waterstofrijke stroom worden een of meer omgekeerd-selectieve membranen toegepast. Volgens de onderhavige uitvinding wordt een aanvankelijke gasstroom (d.w.z. een qua waterstof verarmde stroom) behandeld volgens een werkwijze die het in contact brengen van de aanvankelijke gasstroom met een omgekeerd-selectief membraan omvat.

In een uitvoeringsvorm omvatten de werkwijzen voor het isoleren van een waterstof bevattende stroom uit een qua waterstof verarmde stroom het in contact brengen met een of meer omgekeerd-selectieve membranen, het uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie en het door een drukschommelingsadsortie-eenheid leiden. Het in contact brengen met een omgekeerd-selectief membraan en het uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie worden uitgevoerd voor het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden voor het verhogen van de

waterstofconcentraties tot aanvaardbare niveaus voor de toepassing van drukschommelingsadsorptie voor het winnen van waterstof. De werkwijzen kunnen verder het verwijderen van water in een damp-vloeistof-scheider voor de drukschommelingsadsorptie-eenheid omvatten. De werkwijzen kunnen het in contact
5 brengen met een eerste omgekeerd-selectief membraan voor het uitvoeren van de watergas-verschuivingsreactie en vervolgens het in contact brengen met een tweede omgekeerd-selectief membraan na het uitvoeren van de watergas-verschuivingsreactie maar voor het door de drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden omvatten.

In een uitvoeringsvorm omvatten de werkwijzen het in contact brengen van de
10 aanvankelijke gasstroom met een omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een met CO₂ verrijkt permeaat en een waterstof bevattend retentaat; het door een watergas-verschuivingsreactor voeren van het retentaat voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom; en het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid voeren van de waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een waterstofrijke
15 stroom. De werkwijze kan verder het door een damp-vloeistof-scheider voeren van de waterstof bevattende stroom voor het verwijderen van water vóór de drukschommelingsadsorptie-eenheid omvatten. Met voordeel heeft het waterstof bevattende retentaat een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij
20 voorkeur heeft het waterstof bevattende retentaat een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

In een andere uitvoeringsvorm omvatten de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding het door een watergas-verschuivingsreactor voeren van de aanvankelijke gasstroom voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom; het in contact
25 brengen van de waterstof bevattende stroom met een omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een met CO₂ verrijkt permeaat en een waterstof bevattend retentaat; en het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid voeren van het waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. De werkwijze kan verder het door een damp-vloeistof-scheider voeren van de waterstof bevattende
30 stroom omvatten voor het verwijderen van water vóór het omgekeerd-selectieve membraan. Met voordeel heeft het waterstof bevattende retentaat een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het waterstof bevattende

retentaat een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

In nog een andere uitvoeringsvorm omvatten de werkwijzen het in contact brengen van de aanvankelijke gasstroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een eerste met CO₂ verrijkt permeaat en een eerste waterstof bevattend retentaat; het door een watergas-verschuivingsreactor voeren van het eerste waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom; en het in contact brengen van de waterstof bevattende stroom met een tweede omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een tweede met CO₂ verrijkt permeaat en een tweede waterstof bevattend retentaat. Het tweede waterstof bevattende retentaat wordt door een drukschommelingsadsorptie-eenheid gevoerd voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. De werkwijze kan verder het door een damp-vloeistof-scheider voeren van de waterstof bevattende stroom voor het verwijderen van water vóór het tweede omgekeerd-selectieve membraan omvatten. Met voordeel heeft het tweede waterstof bevattende retentaat een verhoogde druk daar dit niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het tweede waterstof bevattende retentaat een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

20

Aanvankelijke gasstroom

De aanvankelijke gasstroom naar de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding omvat waterstof. Met voordeel maken de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding de isolatie van een waterstofrijke stroom uit aanvankelijke stromen die een lage concentratie aan waterstof omvatten mogelijk. Als zodanig zijn deze aanvankelijke gasstromen qua waterstof verarmde stromen met een lage waarde die minder dan 40 vol.% waterstof, bij voorkeur minder dan 35 vol.% waterstof en met meer voorkeur minder dan 30 vol.% waterstof omvatten. De aanvankelijke gasstromen kunnen tevens CO₂, CO, H₂O (g) en gasvormige C₁-C₅ koolwaterstoffen omvatten.

30

De aanvankelijke gasstroom kan worden geïsoleerd uit iedere bron waaruit een qua waterstof verarmde stroom kan worden verkregen. Bij voorkeur wordt de qua waterstof verarmde stroom geïsoleerd uit een koolwaterstof-syntheseprocess. In een

koolwaterstof-syntheseprocessen kunnen de qua waterstof verarmde stromen worden geïsoleerd uit een of meer werkwijzen die samen een dergelijke waterstof bevattende stroom met een lage waarde verschaffen. Bij voorkeur wordt de qua waterstof verarmde stroom geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een
5 staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de koolwaterstof-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan. Bij voorkeur wordt ten minste een gedeelte van de qua waterstof verarmde stroom geïsoleerd uit het staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid.

10 Daar deze aanvankelijke gasstromen, d.w.z. qua waterstof verarmde gasstromen, minder dan 40 vol.% waterstof omvatten is er een onvoldoende waterstofgehalte voor het produceren van een waterstofrijk product door middel van drukschommelingsadsorptie. Verrassenderwijs kan een waterstofrijke stroom worden
15 geproduceerd uit deze qua waterstof verarmde stromen met een lage waarde door het toepassen van werkwijzen voor het effectief verhogen van het waterstofgehalte van de gasvoeding voor de drukschommelingsadsorptie. Deze werkwijzen omvatten het in contact brengen van de aanvankelijke gasvoeding met een omgekeerd-selectief membraan dat selectief permeabel is voor kooldioxide en het uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie. Na het uitvoeren van deze werkwijzen kan het
20 waterstofgehalte op watervrije basis van de verkregen stroom ten minste 5 vol.% hoger zijn dan het waterstofgehalte op watervrije basis van de aanvankelijke, qua waterstof verarmde gasstroom.

Omgekeerd-selectief membraan

25 Bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding kunnen een of meer omgekeerd-selectieve membranen worden toegepast. Bij voorkeur worden een of twee omgekeerd-selectieve membranen toegepast. Er kan een enkel omgekeerd-selectief membraan worden toegepast en het omgekeerd-selectieve membraan kan worden
30 toegepast voor het scheiden van de aanvankelijke gasstroom voordat deze door een watergas-verschuivingsreactor wordt gevoerd. Daarnaast kan een enkel omgekeerd-selectief membraan worden toegepast voor het scheiden van de aanvankelijke gasstroom nadat deze door een watergas-verschuivingsreactor is gevoerd. In een andere

uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding kunnen twee omgekeerd-selectieve membranen worden toegepast. Het eerste omgekeerd-selectieve membraan kan worden toegepast voor het scheiden van de aanvankelijke gasstroom voordat deze door een watergas-verschuivingsreactor wordt gevoerd en het tweede omgekeerd-selectieve membraan kan worden toegepast voor het scheiden van de gasstroom nadat deze door de watergas-verschuivingsreactor is gevoerd.

Het omgekeerd-selectieve membraan, dat wordt toegepast bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding, is selectief permeabel voor kooldioxide en betrekkelijk impermeabel voor de minder oplosbare componenten van de oorspronkelijke gasvoeding, waaronder waterstof en koolmonoxide. Als de aanvankelijke gasstroom in contact wordt gebracht met het omgekeerd-selectieve membraan volgens de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding worden derhalve een met CO₂ verrijkt permeaat en een waterstof bevattend retentaat verschaft. Het met CO₂ verrijkte permeaat passeert door het membraan en het waterstof bevattende retentaat blijft aan de toevoerkant van het membraan. Zoals hiervoor is beschreven heeft het waterstof bevattende retentaat met voordeel een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het waterstof bevattende retentaat een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

Omgekeerd-selectieve membranen zijn rubberachtige membranen en deze werken omdat grotere, beter condenseerbare moleculen (d.w.z. beter oplosbare moleculen) met voorkeur worden gepermeëerd. Oplosbaarheid is de sleutelfactor die het mogelijk maakt dat CO₂ bij voorkeur permeëert ten opzichte van de minder oplosbare componenten, waaronder H₂.

In tegenstelling daarmee zijn de meeste andere gebruikelijke membranen (d.w.z. "gebruikelijk-selectieve" membranen) glasachtige membranen en als zodanig diffunderen kleinere moleculen veel sneller door het membraan dan grotere moleculen. Diffusievermogen, in plaats van oplosbaarheid, is de controlerende factor voor dit type membranen. Bij "gebruikelijk-selectieve" membranen permeëert waterstof gemakkelijker door het membraan, hetgeen resulteert in een retentaat dat CO₂ bevat.

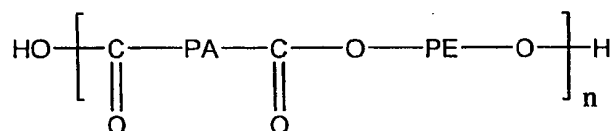
Omgekeerd-selectieve membranen, die selectief permeabel zijn voor koolstofdioxide en bruikbaar zijn bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding, zijn verkrijgbaar bij Membrane Technology and Research, Inc. in Menlo Park, CA.

Omgekeerd-selectieve membranen die verkrijgbaar zijn bij Membrane Technology and Research, die selectief permeabel zijn voor kooldioxide, kunnen zijn gebaseerd op polyether-polyamide-blokcopolymeren. De permeatie-eigenschappen van deze membranen zijn geoptimaliseerd voor het afscheiden van polaire gassen van niet-polaire gassen.

Membranen die selectief permeabel zijn voor kooldioxide zijn verkrijgbaar bij Membrane Technology and Research, Inc. in Menlo Park, CA en zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4963165; 6361583; 6572679; en 6572680 (verleend aan Membrane Technology and Research), waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Omgekeerd-selectieve membranen die selectief permeabel zijn voor CO₂ vertonen bij voorkeur selectiviteiten van CO₂/H₂ tot 10.

De structuur van de polyether-polyamide-blokcopolymeren van het omgekeerd-selectieve membraan dat verkrijgbaar is bij Membrane Technology and Research is zoals hierna wordt geïllustreerd:

15



waarbij PA een alifatisch polyamideblok is en PE een polyetherblok is. Als zodanig is er een zich herhalende eenheid van polyether-polyamide-blokcopolymeren. De alifatische polyamide (PA) eenheden zijn bijvoorbeeld nylon-6 of nylon-12 en de polyether (PE) eenheden zijn bijvoorbeeld polyethyleenglycol of polytetramethyleenglycol.

25

Watergas-verschuivingsreactor

Ofwel voor het contact met het omgekeerd-selectieve membraan ofwel na een dergelijk contact wordt de waterstof bevattende stroom door een watergas-verschuivingsreactor gevoerd. Daarnaast kan een omgekeerd-selectief membraan voor en na de watergas-verschuivingsreactor worden toegepast. In de watergas-verschuivingsreactor reageert CO met waterdamp bij aanwezigheid van een verschuivingskatalysator onder reactie-omstandigheden die effectief zijn voor het

vormen van een mengsel van waterstof en kooldioxide. Omstandigheden voor de watergas-verschuivingsreactie zijn bekend bij de deskundige. Verschuivingskatalysatoren omvatten bijvoorbeeld op ijzer gebaseerde verschuivingskatalysatoren, op koper gebaseerde verschuivingskatalysatoren en op
5 nikkel gebaseerde verschuivingskatalysatoren.

De op ijzer gebaseerde katalysatoren staan bekend als hoge-temperatuur-verschuivingskatalysatoren en zijn in het algemeen werkzaam in het temperatuurtraject van 320-450°C. Op koper gebaseerde katalysatoren staan bekend als lage-temperatuur-katalysatoren en zijn in het algemeen werkzaam in het temperatuurtraject van 200-
10 250°C. Industriële verschuivingsomzettingen kunnen werken van atmosferische druk tot 8500 kPa, bij CO-concentraties tussen 3% en 80%.

Veel andere overgangsmetalen bleken enige verschuivingsactiviteit te vertonen. Een waaraan aandacht is besteed is gezwaveld kobaltoxide-molybdeenoxide op aluminiumoxide. Het is bekend dat andere katalysatoren, waaronder Fischer-Tropsch-
15 kobaltkatalysatoren, ten minste enige verschuivingsactiviteit hebben.

Bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding wordt een gasstroom, die CO en H₂ omvat, met een overmaat waterdamp aan een watergas-verschuivingsreactor toegevoerd voor het verschaffen van een stroom met een verhoogd waterstofgehalte. Het verschaffen van een overmaat waterdamp helpt bij het naar de vorming van
20 waterstof en kooldioxide drijven van de reactie. Na de watergas-verschuivingsreactie kan de overmaat water worden verwijderd door afkoelen en het door een damp-vloeistof-scheider voeren van de stroom.

Omstandigheden voor de watergas-verschuivingsreactie worden bijvoorbeeld beschreven in Newsome, David S., "The Watergas Shift Reaction", Catal. Rev.-Sci.
25 Eng., 21 (2) blz. 275-318 (1980).

Drukschommelingsadsorptie

Het in contact brengen met een of meer omgekeerd-selectieve membranen en het
30 uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie worden uitgevoerd voordat een drukschommelingsadsorptie-eenheid wordt gepasseerd voor het verhogen van waterstofconcentraties tot aanvaardbare niveaus voor de toepassing van drukschommelingsadsorptie voor het winnen van waterstof. Teneinde effectief te

werken dient de waterstof bevattende gasvoeding naar de drukschommelingsadsorptie-eenheid meer dan ongeveer 40 vol.% waterstof te bevatten. De aanvankelijke gasstroom wordt in contact gebracht met een of meer omgekeerd-selectieve membranen en door een watergas-verschuivingsreactor gevoerd, waarbij het
5 volumepercentage waterstof op watervrije basis in de gasstroom wordt verhoogd. Na het uitvoeren van deze werkwijzen kan het waterstofgehalte op watervrije basis van de verkregen stroom ten minste 5 vol.% hoger zijn dan het waterstofgehalte op watervrije basis van de aanvankelijke, qua waterstof verarmde gasstroom. Derhalve kan verrassenderwijs onder toepassing van de werkwijzen volgens de onderhavige
10 uitvinding een qua waterstof verarmde stroom worden toegepast als de aanvankelijke gasstroom voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom.

Drukschommelingsadsorptie is werkzaam voor het zuiveren van het waterstof bevattende gas door het verwijderen van verontreinigende gassen en koolwaterstoffen. Het waterstof bevattende gas, dat de voeding is voor de drukschommelingsadsorptie-
15 eenheid, omvat meer dan 40 vol.% waterstof opdat de eenheid effectief werkt. Hogere waterstofconcentraties resulteren in hogere efficiënties van het terugwinnen van waterstof en een betere economie. Drukschommelingsadsorptiesystemen zijn bekend bij de deskundige. Deze zijn werkzaam door het selectief adsorberen van de verontreinigingen uit het gas. Desorptie en regeneratie van het adsorptiemiddel worden
20 uitgevoerd door het verminderen van het adsorptievermogen van het adsorptiemiddel door het verlagen van de druk en het spoelen van het adsorptiemiddel met een gedeelte van het waterstofrijke gas. Drukschommelingsadsorptie maakt een snellere sorptie-desorptie-cyclus mogelijk dan mogelijk is bij thermische schommelingsadsorptie.

Een drukschommelingscyclus bestaat uit: adsorptie; aflaten van de druk; spoelen
25 bij lage druk; en opnieuw onder druk brengen. Deze cyclus kan worden uitgevoerd onder toepassing van twee of meer bedden van een adsorptiemiddel welke in staat zijn tot het selectief adsorberen van verontreinigingen, zoals methaan, uit een waterstofrijk gas. Dergelijke adsorptiemiddelen omvatten moleculaire zeven, in het bijzonder zeolietische moleculaire zeven, silicagel, geactiveerde koolstof en mengsels daarvan.
30 De meest efficiënte systemen werken met meer dan twee bedden, waarbij een of meer bedden een regeneratie ondergaan terwijl de anderen adsorberen. Het waterstofrijke gas wordt zo veel mogelijk toegepast voor het spoelen en opnieuw onder druk brengen van andere bedden.

Het gezuiverde waterstofgas-product, d.w.z. de waterstofrijke stroom, wordt afgevoerd uit de drukschommelingsadsorptie. Zoals hiervoor is weergegeven bedraagt het waterstofgehalte van deze waterstofrijke stroom bij voorkeur ten minste ongeveer 90 vol.%, met meer voorkeur ten minste 95 vol.% en met nog meer voorkeur ten minste 5 99 vol.%. Zoals hiervoor is weergegeven is het waterstofgehalte van het voedingsgas naar de drukschommelingsadsorptie hoger dan ongeveer 40 vol.% opdat de eenheid effectief werkt. Bij lagere waterstofconcentraties is er onvoldoende waterstofproduct voor het regenereren van de drukschommelingsadsorptiebedden. Volgens de werkwijzen van de onderhavige uitvinding kan een waterstofrijke stroom worden 10 geïsoleerd uit een aanvankelijke gasstroom die een lage concentratie aan waterstof omvat (d.w.z. een qua waterstof verarmde stroom) door het toepassen van werkwijzen voor het verhogen van het waterstofgehalte van de gasvoeding voor de drukschommelingsadsorptie, zoals hiervoor is beschreven.

De waterstofrijke productstroom heeft gewoonlijk vrijwel dezelfde druk als het 15 gas dat het systeem binnengaat, daar er gewoonlijk een zeer kleine drukval is voor de waterstof door het drukschommelingsadsorptiesysteem voor de waterstof. De verontreinigingen verlaten het systeem via een leiding voor "ander gas". De verontreinigingen verlaten het systeem gewoonlijk bij drukken die variëren tussen atmosferische druk en ongeveer 150 psig. De druk van de verwijderde gassen is 20 gewoonlijk een belangrijke bedrijfsparameter van drukschommelingsadsorptiesystemen. Als algemene regel geldt dat hoe lager deze druk, des te hoger de terugwinning van waterstof uit de gastoevoer. Gewoonlijk wordt de verhouding van de druk van de gastoevoer tot de druk van het verwijderde gas op ongeveer 4:1 of hoger gehouden.

25 Koolwaterstof-syntheseprocess

Bij voorkeur wordt de qua waterstof verarmde stroom voor toepassing bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding geïsoleerd uit een koolwaterstof-syntheseprocess.

30 Een koolwaterstof-syntheseprocess heeft betrekking op een reeks van processtappen voor de omzetting van een koolwaterstofbron, zoals aardgas, zware olie en kolen, in meer waardevolle koolwaterstoffen. Het koolwaterstof-syntheseprocess omvat eerst het omzetten van de koolwaterstofbron in synthesegas of syngas. Het

synthesegas wordt vervolgens omgezet in meer waardevolle koolwaterstoffen volgens een koolwaterstof-synthesereactie. Het koolwaterstof-syntheseproses kan een of meer opwerkingsstappen omvatten voor het opwerken van de koolwaterstoffen tot een of meer verkoopbare koolwaterstofhoudende producten. Koolwaterstof-syntheseprocessen
5 kunnen worden toegepast voor het produceren van een grote reeks van producten, waaronder vloeibare brandstoffen, methanol, azijnzuur, dimethylether, oxo-alcoholen en isocyanaten. Koolwaterstof-syntheseprocessen omvatten Fischer-Tropsch-processen, methanol-syntheseprocessen en dergelijke.

De koolwaterstof-synthesereactie is de reactie voor het omzetten van synthesegas
10 in hogere koolwaterstoffen. Koolwaterstof-synthesereacties omvatten Fischer-Tropsch-synthesereacties, methanol-synthesereacties en dergelijke.

Methanol-synthesereacties en methanol-syntheseprocessen zijn bekend bij de deskundige. Bij een methanol-syntheseproses wordt syngas verkregen uit een koolwaterstofbron. Het syngas wordt vervolgens door contact met een katalysator
15 onder reactie-omstandigheden omgezet in methanol. Reactie-omstandigheden en katalysatoren voor het uitvoeren van methanol-synthesereacties zijn bekend bij de deskundige. Methanol-synthesereacties worden bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 4348486 en 6258860, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

20 Fischer-Tropsch-synthesereacties en Fischer-Tropsch-processen zijn eveneens bekend bij de deskundige. Bij een Fischer-Tropsch-proces wordt een koolwaterstofbron, bij voorkeur aardgas, omgezet in synthesegas. Bij de Fischer-Tropsch-synthesereactie worden in hoge mate paraffinische, hogere koolwaterstofproducten gesynthetiseerd uit het synthesegas. Bij de Fischer-Tropsch-
25 synthesereactie wordt synthesegas door contact met een Fischer-Tropsch-katalysator onder reactie-omstandigheden omgezet in koolwaterstoffen. De producten van een Fischer-Tropsch-synthesereactie kunnen variëren van C_1 tot C_{200+} , met het grootste gedeelte in het traject van C_5 - C_{100+} . De Fischer-Tropsch-synthesereactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypes, waaronder bijvoorbeeld reactoren
30 met een vast bed, die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluïdiseerd bed of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Het Fischer-Tropsch-proces kan verder een of meer opwerkingsstappen

omvatten voor het opwerken van de in hoge mate paraffinische koolwaterstoffen tot een of meer verkoopbare koolwaterstofhoudende producten.

Bij voorkeur zijn de koolwaterstof-synthesereacties en -processen volgens de onderhavige uitvinding Fischer-Tropsch-synthesereacties en Fischer-Tropsch-
5 processen.

Bij deze koolwaterstof-syntheseprocessen worden qua waterstof verarmde stromen geproduceerd. De qua waterstof verarmde stromen, voor toepassing bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding, kunnen worden geïsoleerd uit een of meer van de processtappen in een koolwaterstof-syntheseproces. Gecombineerde
10 stromen, geïsoleerd uit een of meer van de processtappen in een koolwaterstof-syntheseproces, kunnen een qua waterstof verarmde stroom met lage waarde verschaffen. Bij voorkeur wordt de qua waterstof verarmde stroom geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de
15 koolwaterstof-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan. Bij voorkeur wordt ten minste een gedeelte van de qua waterstof verarmde stroom geïsoleerd uit het staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid.

De waterstofrijke stroom die wordt geïsoleerd volgens de werkwijzen van de onderhavige uitvinding kan worden toegepast voor een werkwijze die wordt gekozen
20 uit de groep die bestaat uit (i) het opwerken van een koolwaterstof-productstroom van het koolwaterstof-syntheseproces; (ii) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (iii) het terugvoeren van de waterstofrijke stroom naar een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (iv) de productie van waterstof voor toepassingen buiten het koolwaterstof-syntheseproces; (v) het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; en (vi) combinaties daarvan.
25

Bij voorkeur worden de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding toegepast voor het isoleren van waterstofrijke stromen uit stromen die worden geproduceerd bij koolwaterstof-syntheseprocessen en de aldus geïsoleerde waterstofrijke stromen
30 worden toegepast bij de koolwaterstof-syntheseprocessen, waarbij aldus een geïntegreerd proces wordt verschaft. Met voordeel kunnen, bij deze geïntegreerde werkwijzen, de waterstofrijke stromen die zijn geïsoleerd volgens de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast voor een werkwijze die wordt

gekozen uit de groep die bestaat uit (i) het opwerken van een koolwaterstof-productstroom uit het koolwaterstof-syntheseprocess; (ii) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (iii) het terugvoeren van de waterstofrijke stroom naar een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (iv) het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; en (v) combinaties daarvan.

Door het op een geïntegreerde manier toepassen van de waterstofrijke stromen die zijn geïsoleerd uit het koolwaterstof-syntheseprocess wordt waterstofgas dat nodig is uit gebruikelijke bronnen verminderd of mogelijk geëlimineerd. Derhalve is deze geïntegreerde werkwijze efficiënt en verschaft deze tevens economische voordelen.

10

Fischer-Tropsch-proces

Bij voorkeur is het koolwaterstof-syntheseprocess volgens de onderhavige uitvinding een Fischer-Tropsch-proces.

15

Bij een Fischer-Tropsch-proces wordt een koolwaterstofbron, bij voorkeur aardgas, omgezet in synthesegas. Het synthesegas wordt door een Fischer-Tropsch-synthesereactie omgezet in in hoge mate paraffinische hogere koolwaterstofproducten. Het Fischer-Tropsch-proces kan verder een of meer opwerkingsstappen omvatten voor het opwerken van de in hoge mate paraffinische koolwaterstoffen in een of meer verkoopbare koolwaterstofhoudende producten.

20

Bij een Fischer-Tropsch-synthesereactie wordt synthesegas omgezet in vloeibare koolwaterstoffen door contact met een Fischer-Tropsch-katalysator onder reactie-omstandigheden. Gewoonlijk kunnen methaan en eventueel zwaardere koolwaterstoffen (ethaan en zwaarder, cokes of kolen) door een gebruikelijke syngas-generator worden gevoerd voor het verschaffen van synthesegas. In het algemeen bevat synthesegas waterstof, koolmonoxide, kooldioxide en water. Als aardgas de voeding is en het aardgas zwavel bevat moet de zwavel worden verwijderd uit het aardgas omdat zwavel een gif is voor zowel reformeringskatalysatoren als Fischer-Tropsch-katalysatoren. Waterstof wordt vereist voor het verwijderen van zwavel uit aardgas door het omzetten van de organische zwavelverbindingen in H_2S .

25

30

De aanwezigheid van stikstof-, halogeen-, selenium-, fosfor- en arseenverontreinigingen in het syngas is eveneens ongewenst. Manieren voor het verwijderen van deze verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige.

Als kolen of cokes de voeding is moet eveneens zwavel worden verwijderd en de verwijdering van zwavel gebeurt stroomafwaarts van de eenheid voor het genereren van syngas. De verwijdering van het grootste gedeelte van de zwavel gebeurt met oplosmiddel-absorptieprocessen zoals Selexol. ZnO-beschermingsbedden hebben de voorkeur voor het verwijderen van sporenhoeveelheden zwavelverontreinigingen. Manieren voor het verwijderen van andere verontreinigingen zijn bekend bij de deskundige.

Tijdens de Fischer-Tropsch-synthesereactie worden door het onder geschikte reactie-omstandigheden van temperatuur en druk in contact brengen van een synthesegas, dat een mengsel van H₂ en CO omvat, met een Fischer-Tropsch-katalysator vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd. De Fischer-Tropsch-synthesereactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij temperaturen van ongeveer 149-371°C (300-700°F), bij voorkeur ongeveer 204°C-228°C (400°F-550°F); drukken van ongeveer 0,7-41 bar (10-600 psia), bij voorkeur 2-21 bar (30-300 psia); en katalysator-ruimtesnelheden van ongeveer 100-10.000 cm³/g/uur, bij voorkeur ongeveer 300-3000 cm³/g/uur. Voorbeelden van omstandigheden voor het uitvoeren van Fischer-Tropsch-synthesereacties zijn bekend bij de deskundige.

De producten van de Fischer-Tropsch-synthesereactie kunnen variëren van C₁ tot C₂₀₀₊, met het grootste gedeelte in het traject van C₅ tot C₁₀₀₊. De synthesereactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypen of synthesereactie-eenheden, zoals reactoren met een vast bed die een of meer katalysatorbedden bevatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluïdiseerd bed, of een combinatie van verschillende soorten reactoren. Dergelijke synthesereacties en reactoren zijn bekend en gedocumenteerd in de literatuur.

Bij de Fischer-Tropsch-suspensie-synthesereactie, welke de voorkeur heeft in de praktijk van de uitvinding, wordt gebruik gemaakt van superieure warmte- (en massa-) overdrachtskarakteristieken voor de sterk exotherme synthesereactie en kunnen paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht worden geproduceerd als een kobalt-katalysator wordt gebruikt. Bij de suspensie-synthesereactie wordt een syngas, dat een mengsel van waterstof en koolmonoxide omvat, als derde fase naar boven geborrelt door een suspensie, die een deeltjesvormige koolwaterstof-synthesekatalysator van het Fischer-Tropsch-type omvat die is gedispergeerd en gesuspendeerd in een suspenseervloeistof die koolwaterstofproducten

van de synthesesreactie omvat en vloeibaar zijn onder de reactie-omstandigheden. De molverhouding van waterstof tot koolmonoxide kan ruwweg variëren van ongeveer 0,5 tot ongeveer 4, maar ligt meer gebruikelijk in het traject van ongeveer 0,7 tot ongeveer 2,75 en bij voorkeur van ongeveer 0,7 tot ongeveer 2,5. Een Fischer-Tropsch-synthesereactie die bijzondere voorkeur heeft wordt beschreven in EP 0609079, dat eveneens voor alle doeleinden als volledig hierin ingelast dient te worden beschouwd.

In het algemeen bevatten Fischer-Tropsch-katalysatoren een overgangsmetaal uit groep VIII op een metaaloxide-drager. De katalysatoren kunnen tevens (een) edelmetaalpromoter(s) en/of kristallijne moleculaire zeven bevatten. Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer van de metalen Fe, Ni, Co, Ru en Re, waarbij kobalt de voorkeur heeft. Een Fischer-Tropsch-katalysator die de voorkeur heeft omvat effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de metalen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal, bij voorkeur een dragermateriaal dat een of meer vuurvaste metaaloxiden omvat. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de katalysator tussen ongeveer 1 en ongeveer 50 gewichtspocent van de totale katalysatorsamenstelling. De katalysatoren kunnen tevens basische oxide-promoters zoals ThO_2 , La_2O_3 , MgO en TiO_2 , promoters zoals ZrO_2 , edelmetalen (Pt, Pd, Ru, Rh, Os, Ir), muntmetalen (Cu, Ag, Au) en andere overgangsmetalen zoals Fe, Mn, Ni en Re bevatten. Geschikte dragermaterialen omvatten aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide of mengsels daarvan. Dragerelementen die de voorkeur hebben voor kobalt bevattende katalysatoren omvatten titaanoxide. Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en worden geïllustreerd in het Amerikaanse octrooischrift 4568663, dat als illustratief maar niet-beperkend bedoeld is met betrekking tot de keuze van de katalysator.

Het is bekend dat bepaalde katalysatoren ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen die betrekkelijk laag tot gemiddeld zijn en de producten van de synthesesreactie omvatten een betrekkelijk hoog gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht ($\text{C}_2\text{-C}_8$) en een betrekkelijk laag gehalte aan wassen met een hoog molecuulgewicht (C_{30+}). Het is bekend dat bepaalde andere katalysatoren betrekkelijk hoge ketengroeiwaarschijnlijkheden verschaffen en de producten van de synthesesreactie omvatten een betrekkelijk laag gehalte aan alkenen met een laag molecuulgewicht ($\text{C}_2\text{-C}_8$) en een betrekkelijk hoog gehalte aan wassen met een hoog

molecuulgewicht (C_{30+}). Dergelijke katalysatoren zijn bekend bij de deskundige en kunnen eenvoudig worden verkregen en/of bereid.

Het product van een Fischer-Tropsch-synthesereactie bevat in hoofdzaak paraffinen. Het product van een Fischer-Tropsch-synthesereactie omvat in het algemeen een licht reactieproduct en een wasachtig reactieproduct. Er wordt tevens een staartgas geproduceerd. Het lichte reactieproduct (d.w.z. de condensaatfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur lager dan ongeveer 700°F (b.v. tot en met middeldestillaatbrandstoffen), grotendeels in het traject van C_5 - C_{20} , met afnemende hoeveelheden tot ongeveer C_{30} . Het wasachtige reactieproduct (d.w.z. de wasfractie) omvat koolwaterstoffen die koken bij een temperatuur hoger dan ongeveer 600°F (b.v. vacuümgasolie tot en met zware paraffinen), grotendeels in het traject van C_{20+} , met afnemende hoeveelheden tot C_{10} .

Zowel het lichte reactieproduct als het wasachtige product zijn in hoofdzaak paraffinisch. Het wasachtige product omvat in het algemeen meer dan 70 gewichtsprocent normale paraffinen en vaak meer dan 80 gewichtsprocent normale paraffinen. Het lichte reactieproduct omvat paraffinische producten met een significant gehalte aan alcoholen en alkenen. In sommige gevallen kan het lichte reactieproduct zo veel als 50 gewichtsprocent, en zelfs meer, alcoholen en alkenen omvatten. Het staartgas omvat CO , H_2 , CO_2 , H_2O (g) en gasvormige C_1 - C_5 koolwaterstoffen. Het staartgas van de Fischer-Tropsch-synthesereactie-eenheid is een qua waterstof verarmde gasstroom volgens de onderhavige uitvinding. Bij voorkeur wordt het staartgas van de Fischer-Tropsch-synthesereactor toegepast bij de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding.

Bij het Fischer-Tropsch-proces kunnen de reactieproducten van de Fischer-Tropsch-synthesereactie worden opgewerkt volgens een of meer opwerkingsprocesstappen. Dienovereenkomstig kan het Fischer-Tropsch-proces een of meer opwerkingsstappen omvatten voor het opwerken van de reactieproducten tot een of meer verkoopbare koolwaterstofhoudende producten. Waterstof kan vereist zijn voor het opwerken van de producten. Waterstof kan ook worden toegepast voor het verzadigen van alkenen die aanwezig zijn in verschillende terugvoerstromen in het Fischer-Tropsch-proces.

Toepassingen voor de waterstofrijke stroom

Het waterstofrijke gas dat wordt geïsoleerd uit de werkwijzen van de onderhavige uitvinding omvat meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof. Derhalve kan het waterstofrijke gas worden toegepast voor alle doeleinden waarvoor waterstof met een hoge zuiverheidsgraad nodig is.

Bij wijze van voorbeeld kan het waterstofrijke gas dat wordt geproduceerd met de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding worden toegepast voor het opwerken van koolwaterstof-productstromen van koolwaterstof-syntheseprocessen. Het waterstofrijke gas kan worden toegepast voor het hydrobehandelen van een aardgasstroom. Het waterstofrijke gas kan worden toegepast als voeding voor een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid. Als zodanig kan het waterstofrijke gas worden teruggevoerd in het koolwaterstof-syntheseproces waarin het wordt geproduceerd naar de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid. Het waterstofrijke gas kan worden toegepast voor het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie. Het waterstofrijke gas kan worden toegepast voor de productie van waterstof voor toepassingen buiten het koolwaterstof-syntheseproces. Als het geproduceerde waterstofrijke gas niet wordt toegepast in het koolwaterstof-syntheseproces kan het geschikt naar andere locaties worden getransporteerd voor toepassing bij andere werkwijzen die waterstof met een hoge zuiverheidsgraad vereisen.

Bij voorkeur wordt het waterstofrijke gas dat is geïsoleerd volgens de werkwijzen van de onderhavige uitvinding toegepast bij koolwaterstof-syntheseprocessen waaruit het wordt geïsoleerd, waarbij aldus een geïntegreerde werkwijze wordt verschaft. Als zodanig kan het waterstofrijke gas worden toegepast voor ieder doel in het koolwaterstof-syntheseproces waarvoor waterstofrijk gas nodig is. Bij voorkeur wordt het waterstofrijke gas toegepast voor het opwerken van de koolwaterstof-productstroom die wordt geproduceerd in het koolwaterstof-syntheseproces; het hydrobehandelen van de aardgasstroom die wordt toegepast bij het bereiden van het synthesegas; het terugvoeren naar de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; of combinaties daarvan. Door het toepassen van het waterstofrijke gas dat is geïsoleerd uit het koolwaterstof-syntheseproces bij het koolwaterstof-syntheseproces wordt waterstofgas dat nodig is uit

gebruikelijke bronnen verminderd of mogelijk geëlimineerd. Derhalve is deze geïntegreerde werkwijze efficiënt en verschaft deze tevens economische voordelen.

Regenereren van de katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie

5

Volgens de werkwijzen volgens de onderhavige uitvinding kan de waterstofrijke stroom worden toegepast voor het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie. Tijdens het uitvoeren van de koolwaterstof-synthesereactie verliest de katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie activiteit (wordt gedesactiveerd) door desactiverende species in het syngas en desactiverende species die worden gevormd tijdens de synthesereactie. Deze desactiverende species omvatten bijvoorbeeld stikstof of stikstof bevattende verbindingen. Deze desactivering is reversibel en de katalytische activiteit wordt hersteld (d.w.z. de katalysator wordt geregenereerd) door het in contact brengen van de gedesactiveerde katalysator met waterstof. De activiteit van een katalysator van de koolwaterstof-synthesereactie in een suspensiereactor kan met tussenpozen of continu worden geregenereerd door het in contact brengen van de suspensie met een waterstofrijk gas voor het vormen van een qua katalysator geregenereerde suspensie, ofwel in situ in de koolwaterstof-synthesereactor ofwel in een extern regeneratievat. Dit soort regeneratieproces wordt bijvoorbeeld beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 5260239; 5268344 en 5283216.

Opwerkingsprocessen

25 Volgens de onderhavige uitvinding kunnen koolwaterstof-productstromen worden opgewerkt volgens een werkwijze die het in contact brengen van de koolwaterstof-productstroom met een waterstofrijke stroom omvat, waarbij de waterstofrijke stroom wordt geïsoleerd uit een stroom die minder dan 40 vol.% waterstof omvat.

30 Koolwaterstof-productstromen die worden geïsoleerd uit koolwaterstof-syntheseprocessen vereisen vaak opwerking via hydroconversieprocessen/hydroverwerking. Fischer-Tropsch-producten worden, terwijl deze in hoge mate paraffinisch zijn, gewoonlijk opgewerkt volgens een of meer

hydroconversieprocessen teneinde meer waardevolle producten te verschaffen. Voorbeelden van hydroconversieprocessen omvatten hydrobehandelen, hydrokraken, hydrogeneren, hydroisomerisatie-ontwassen en hydrofinishen.

5 Naast de productstromen kunnen de aanvankelijke voeding naar de syngas-generator alsook de terugvoerstromen opwerking vereisen. Bij wijze van voorbeeld kan de aardgasvoeding naar de syngas-generator hydrobehandeling vereisen voor het verwijderen van zwavel en zwavel bevattende verbindingen. Verschillende terugvoerstromen in het koolwaterstof-syntheseprocess kunnen alkenen bevatten die verzadigd dienen te worden door middel van hydrobehandelen.

10 Hydroconversieprocessen of hydroverwerking, in het algemeen, zijn bekend bij de deskundige. Tot de doelen van het hydroverwerken behoren het verminderen, of bij voorkeur volledig verwijderen, van heteroatomen zoals stikstof en zwavel. Verder kunnen door hydroverwerking alkenen worden verminderd of volledig worden verwijderd. Verder kan door hydroverwerking de verhouding van iso/normale
15 paraffinen in een destillaatproduct worden verhoogd. Verder kan door hydroverwerking de productie van destillaatproduct door het omzetten van zware species worden vergroot.

Gebruikelijke hydroverwerkingsomstandigheden variëren over een breed traject en zijn bekend bij de deskundige.

20

Hydrobehandelen

Hydrobehandelen kan worden toegepast voor het verminderen of bij voorkeur volledig verwijderen van heteroatomen, zoals stikstof en zwavel. Gebruikelijke
25 hydrobehandelingsomstandigheden zijn bekend bij de deskundige en worden bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 6179995, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd.

Hydrobehandelingsomstandigheden omvatten een reactietemperatuur tussen 204°C-482°C (400°F-900°F), bij voorkeur 343°C-454°C (650°F-850°F); een druk
30 tussen 3,5-34,6 MPa (500 tot 5000 psig (pounds per vierkante inch overdruk)), bij voorkeur 7,0-20,8 MPa (1000-3000 psig); een toevoersnelheid (LHSV) van 0,5 uur⁻¹ tot 20 uur⁻¹ (v/v); en een totaal waterstofverbruik van 53,4-356 m³ H₂/m³ voeding (300-2000 scf per vat vloeibare koolwaterstofvoeding). De hydrobehandelingskatalysator

voor de bedden is gewoonlijk een composiet van een metaal uit groep VI of een verbinding daarvan en een metaal uit groep VIII of een verbinding daarvan, gedragen op een poreuze vuurvaste base zoals aluminiumoxide. Voorbeelden van hydrobehandelingskatalysatoren zijn kobalt-molybdeen, nikkelsulfide, nikkel-wolfraam, kobalt-wolfraam en nikkel-molybdeen op een drager van aluminiumoxide. Gewoonlijk zijn dergelijke hydrobehandelingskatalysatoren voorgezwaveld.

Hydrokraken

10 Hydrokraken kan worden uitgevoerd volgens gebruikelijke werkwijzen die bekend zijn bij de deskundige. Gebruikelijke hydrokraakomstandigheden worden bijvoorbeeld beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 6179995, waarvan de inhoud in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd. Hydrokraken wordt toegepast voor het tot stand brengen van een kooktraject-conversie van een wasachtige koolwaterstofvoeding. Gewoonlijk is hydrokraken een werkwijze van het afbreken van grotere koolstofmoleculen tot kleinere moleculen. Dit kan worden uitgevoerd door het in contact brengen van de desbetreffende fractie of combinatie van fracties met waterstof bij aanwezigheid van een geschikte hydrokraakkatalysator bij temperaturen in het traject van ongeveer 316 tot 482°C (600 tot 900°F), bij voorkeur 15 343 tot 454°C (650 tot 850°F) en drukken in het traject van ongeveer 13 tot 272 atm (200 tot 4000 psia), bij voorkeur 34 tot 204 atm (500 tot 3000 psia), onder toepassing van ruimtesnelheden op basis van de koolwaterstof-voeding van ongeveer 0,1 tot 10 uur⁻¹, bij voorkeur 0,25 tot 5 uur⁻¹; en een waterstofverbruik van 89,1-445 m³ H₂/m³ voeding (500 tot 2500 scf per vat vloeibare koolwaterstofvoeding).

25 De hydrokraakkatalysator omvat in het algemeen een kraakcomponent, een hydrogeneringscomponent en een bindmiddel. Dergelijke katalysatoren zijn bekend uit de stand der techniek. De kraakcomponent kan een amorfe siliciumdioxide/aluminiumoxide-fase en/of een zeoliet, zoals een zeoliet van het Y-type of een USY-zeoliet, omvatten. Het bindmiddel is in het algemeen siliciumdioxide of 30 aluminiumoxide. De hydrogeneringscomponent is een metaal uit groep VI, groep VII of groep VIII of oxiden of sulfiden daarvan, bij voorkeur een of meer van de metalen molybdeen, wolfraam, kobalt of nikkel, of de sulfiden of oxiden daarvan. Indien aanwezig in de katalysator vormen deze hydrogeneringscomponenten in het algemeen

ongeveer 5 gew.% tot ongeveer 40 gew.% van de katalysator. Daarnaast kunnen metalen uit de platina-groep, in het bijzonder platina en/of palladium, aanwezig zijn als de hydrogeneringscomponent, ofwel alleen ofwel in combinatie met de fundamentele metaal-hydrogeneringscomponenten molybdeen, wolfram, kobalt of nikkel. Indien
 5 aanwezig omvatten de metalen uit de platina-groep in het algemeen ongeveer 0,1 gew.% tot ongeveer 2 gew.% van de katalysator.

Hydrogenering

10 De omstandigheden van de hydrogenering zijn bekend in de industrie en omvatten temperaturen hoger dan omgevingstemperatuur en drukken hoger dan atmosferische druk. Bij voorkeur omvatten de omstandigheden voor de hydrogenering een temperatuur tussen 300 en 800°F, met de meeste voorkeur tussen 400 en 600°F, een druk tussen 50 en 2000 psig, met de meeste voorkeur tussen 100 en 500 psig, een
 15 vloeistof-ruimtesnelheid per uur (LHSV) tussen 0,2 en 10 uur⁻¹, met de meeste voorkeur tussen 1,0 en 3,0 uur⁻¹ en een gassnelheid tussen 500 en 10.000 SCFB, met de meeste voorkeur tussen 1000 en 5000 SCFB.

De katalysatoren die worden toegepast voor hydrogenering zijn die welke gewoonlijk worden toegepast bij hydrobehandelen, maar niet-gezwavelde katalysatoren
 20 die Pt en/of Pd bevatten hebben de voorkeur en het heeft de voorkeur om de Pt en/of Pd te dispergeren op een drager, zoals aluminiumoxide, siliciumdioxide, siliciumdioxide-aluminiumoxide of koolstof. De drager die de voorkeur heeft is siliciumdioxide-aluminiumoxide.

25 Hydroisomerisatie-ontwassen

Volgens de onderhavige uitvinding kan een wasachtige koolwaterstofvoeding worden onderworpen aan hydroisomerisatie in een hydroisomerisatiezone.

Hydroisomerisatie-ontwassen is bedoeld voor het verbeteren van de koude vloeieigenschappen van een basissmeerolie door het selectief toevoegen van vertakking in
 30 de moleculaire structuur. Met hydroisomerisatie-ontwassen worden in het ideale geval hoge omzettingsniveaus van wasachtige voeding in niet wasachtige isoparaffinen bereikt terwijl tegelijkertijd de omzetting door kraken wordt geminimaliseerd.

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

Hydrofinishen

De basissmeerolieproducten die worden geproduceerd met het koolwaterstof-syntheseproses kunnen worden onderworpen aan hydrofinishn teneinde de kwaliteit en stabiliteit van het product te verbeteren. Tijdens het hydrofinishen bedraagt de totale LHSV ongeveer 0,25 tot 2,0 uur⁻¹, bij voorkeur ongeveer 0,5 tot 1,0 uur⁻¹. De partiële waterstofdruk is hoger dan 200 psia en varieert bij voorkeur van ongeveer 500 psia tot ongeveer 2000 psia. Waterstof-recirculatiesnelheden zijn gewoonlijk hoger dan 50 SCF/Bbl en liggen bij voorkeur tussen 1000 en 5000 SCF/Bbl. Temperaturen variëren van ongeveer 149°C tot ongeveer 399°C (ongeveer 300°F tot ongeveer 750°F) en variëren bij voorkeur van 232°C tot 316°C (450°F tot 600°F).

Geschikte hydrofinishkatalysatoren omvatten edelmetalen uit groep VIIIA (volgens de regels uit 1975 van de International Union of Pure and Applied Chemistry), zoals platina of palladium op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix, en niet-gezwavelde metalen uit groep VIIIA en groep VIB, zoals nikkel-molybdeen of nikkel-
 5 tin op een aluminiumoxide- of siliciumhoudende matrix. In het Amerikaanse octrooischrift 3852207 worden een geschikte edelmetaalkatalysator en milde omstandigheden beschreven. Andere geschikte katalysatoren worden bijvoorbeeld in de Amerikaanse octrooischriften 4157294 en 3904513 beschreven. De niet-
 10 edelmetaalkatalysator omvat niet-edelmetaal (zoals nikkel-molybdeen en/of wolfram, en ten minste ongeveer 0,5, en in het algemeen ongeveer 1 tot 15 gewichtsprocent nikkel en/of kobalt, bepaald als de overeenkomende oxiden. De edelmetaal (zoals platina) katalysator bevat meer dan 0,01 procent metaal, bij voorkeur tussen 0,1 en 1,0 procent metaal. Er kunnen ook combinaties van edelmetalen worden toegepast, zoals mengsels van platina en palladium.

15

Illustratieve uitvoeringsvormen

De illustratieve uitvoeringsvormen worden uitgevoerd met een omgekeerd-selectief membraan met een dikte van de actieve laag van 1,0 micron. Het membraan
 20 vertoont permeabiliteit (barrer) voor verschillende componenten van de aanvankelijke gasvoeding, zoals wordt samengevat in de onderstaande tabel I.

Tabel I

Gascomponent	Permeabiliteit (barrer)
CO ₂	185
H ₂	18
CH ₄	9,2
N ₂	2,7
CO	3
C ₂ H ₆	23
C ₃ H ₈	46
C ₄ H ₁₀	92
H ₂ O	1748

Figuur 1 vertegenwoordigt een uitvoeringsvorm van een werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom. De werkwijze omvat het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesereactie onder toepassing van syngas en het isoleren van een staartgas uit de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid. Bij voorkeur is de koolwaterstof-synthesereactie een Fischer-Tropsch-synthesereactie. Het staartgas (1) wordt in contact gebracht met een omgekeerd-selectief membraan dat selectief permeabel is voor CO₂ (100), waarbij een met CO₂ verrijkt permeaat (2) en een waterstof bevattend retentaat (3) worden verschaft. Met voordeel blijft het waterstof bevattende retentaat (3) op een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het waterstof bevattende retentaat (3) een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

Het waterstof bevattende retentaat (3) wordt verhit onder toepassing van warmteuitwisselaar (200). Waterdamp (4) wordt in overmaat aan het waterstof bevattende retentaat (3) toegevoegd voor het verschaffen van een gecombineerde stroom (5). De gecombineerde stroom (5) wordt toegevoerd aan een watergas-verschuivingsreactor (300). In de watergas-verschuivingsreactor (300) reageert CO in de gecombineerde gasstroom (5) met waterdamp bij aanwezigheid van een verschuivingskatalysator bij reactie-omstandigheden die effectief zijn voor het vormen van een mengsel van waterstof en kooldioxide, d.w.z. de waterstof bevattende stroom (6).

De waterstof bevattende stroom (6) verlaat de watergas-verschuivingsreactor (300) en wordt afgekoeld via de toepassing van warmteuitwisselaar (200) en warmteuitwisselaar (400), waarbij in warmteuitwisselaar (400) koelwater wordt toegepast. De waterstof bevattende stroom (6) wordt vervolgens door een damp-vloeistof-scheider (500) geleid voor het verwijderen van water (11) en voor het verschaffen van de waterstof bevattende stroom (7). De waterstof bevattende stroom (7) wordt door een drukschommelingsadsorptie-eenheid (600) geleid voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom (10) en een stroom (8) met geabsorbeerd gas. De stroom (8) met geabsorbeerd gas omvat CO, CO₂, H₂O_(g), gasvormige koolwaterstoffen en resterende waterstof en kan worden gecombineerd met het met CO₂ verrijkte permeaat (2) voor het vormen van een gecombineerde gasstroom (9) die als brandstof kan

worden verbrand. De waterstofrijke stroom (10) omvat meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof en kan worden toegepast voor ieder doel waarvoor waterstof met een hoge zuiverheidsgraad nodig is.

5 Tabel II in figuur 2 geeft een samenvatting per stroom van de gasstromen van figuur 1. De samenvatting per stroom is gegenereerd door modelleren met een computer.

 Figuur 3 vertegenwoordigt een andere uitvoeringsvorm van een werkwijze voor het verschaffen van een met waterstof verrijkte stroom volgens de onderhavige
10 uitvinding. De werkwijze omvat het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesereactie onder toepassing van syngas en het isoleren van een staartgas uit de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid. Bij voorkeur is de koolwaterstof-synthesereactie een Fischer-Tropsch-synthesereactie. Het staartgas (21) wordt verhit met warmteuitwisselaar (200). Het staartgas (21) wordt vervolgens gecombineerd met waterdamp (22), waarbij de
15 waterdamp (22) in overmaat wordt toegevoegd voor het verschaffen van een gecombineerde stroom (23). De gecombineerde stroom (23) wordt toegevoerd aan een watergas-verschuivingsreactor (300). In de watergas-verschuivingsreactor (300) reageert CO in de gecombineerde gasstroom (23) met waterdamp bij aanwezigheid van een verschuivingskatalysator bij reactie-omstandigheden die effectief zijn voor het
20 vormen van een mengsel van waterstof en kooldioxide, d.w.z. de waterstof bevattende stroom (24).

 De waterstof bevattende stroom (24) verlaat de watergas-verschuivingsreactor (300) en wordt afgekoeld via de toepassing van warmteuitwisselaar (200) en warmteuitwisselaar (400), waarbij in warmteuitwisselaar (400) koelwater wordt
25 toegepast. De waterstof bevattende stroom (24) wordt vervolgens door een dampvloeistof-scheider (500) geleid voor het verwijderen van water (31) en voor het verschaffen van de waterstof bevattende stroom (25).

 De waterstof bevattende stroom (25) wordt in contact gebracht met een omgekeerd-selectief membraan dat selectief permeabel is voor CO₂ (100), waarbij een
30 met CO₂ verrijkt permeaat (26) en een waterstof bevattend retentaat (27) worden verschaft. Met voordeel blijft het waterstof bevattende retentaat (27) op een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooien van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het

waterstof bevattende retentaat (27) een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

Het waterstof bevattende retentaat (27) wordt door een drukschommelingsadsorptie-eenheid (600) geleid voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom (30) en een stroom (28) met geabsorbeerd gas. De stroom (28) met geabsorbeerd gas omvat CO, CO₂, H₂O_(g), gasvormige koolwaterstoffen en resterende waterstof en kan worden gecombineerd met het met CO₂ verrijkte permeaat (26) voor het vormen van een gecombineerde gasstroom (29) die als brandstof kan worden verbrand. De waterstofrijke stroom (30) omvat meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof en kan worden toegepast voor ieder doel waarvoor waterstof met een hoge zuiverheidsgraad nodig is.

Tabel III in figuur 4 geeft een samenvatting per stroom van de gasstromen van figuur 3. De samenvatting per stroom is gegenereerd door modelleren met een computer.

Hoewel de uitvinding gedetailleerd en met betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen daarvan is beschreven zal het voor de deskundige duidelijk zijn dat verschillende veranderingen en modificaties kunnen worden uitgevoerd zonder af te wijken van de geest en omvang daarvan.

Figuur 5 vertegenwoordigt een derde uitvoeringsvorm van een werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom, waarbij twee omgekeerd-selectieve membranen worden toegepast. De werkwijze omvat het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesereactie onder toepassing van syngas en het isoleren van een staartgas uit de koolwaterstof-synthesereactie-eenheid. Bij voorkeur is de koolwaterstof-synthesereactie een Fischer-Tropsch-synthesereactie. Het staartgas (1) wordt in contact gebracht met een eerste omgekeerd-selectief membraan dat selectief permeabel is voor CO₂ (100), waarbij een eerste met CO₂ verrijkt permeaat (2) en een eerste waterstof bevattend retentaat (3) worden verschaft. Met voordeel blijft het eerste waterstof bevattende retentaat (3) op een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het eerste waterstof bevattende retentaat (3) een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

Het eerste waterstof bevattende retentaat (3) wordt verhit onder toepassing van warmteuitwisselaar (200). Waterdamp (4) wordt in overmaat aan het eerste waterstof bevattende retentaat (3) toegevoegd voor het verschaffen van een gecombineerde stroom (5). De gecombineerde stroom (5) wordt toegevoerd aan een watergas-
5 verschuivingsreactor (300). In de watergas-verschuivingsreactor (300) reageert CO in de gecombineerde gasstroom (5) met waterdamp bij aanwezigheid van een verschuivingskatalysator bij reactie-omstandigheden die effectief zijn voor het vormen van een mengsel van waterstof en kooldioxide, d.w.z. de waterstof bevattende stroom (6).

10 De waterstof bevattende stroom (6) verlaat de watergas-verschuivingsreactor (300) en wordt afgekoeld via de toepassing van warmteuitwisselaar (200) en warmteuitwisselaar (400), waarbij in warmteuitwisselaar (400) koelwater wordt toegepast. De waterstof bevattende stroom (6) wordt vervolgens door een damp-
vloei-stof-scheider (500) geleid voor het verwijderen van water (11) en voor het
15 verschaffen van de waterstof bevattende stroom (7).

De waterstof bevattende stroom (7) wordt in contact gebracht met een tweede omgekeerd-selectief membraan dat selectief permeabel is voor CO₂ (600), waarbij een tweede met CO₂ verrijkt permeaat (8) en een tweede waterstof bevattend retentaat (9) worden verschaft. Met voordeel blijft het tweede waterstof bevattende retentaat (9) op
20 een verhoogde druk daar het niet door het membraan passeert en dus geen opnieuw onder druk brengen vereist voor het voltooiën van het isolatieproces. Bij voorkeur heeft het tweede waterstof bevattende retentaat (9) een druk van \geq ongeveer 100 psig en met meer voorkeur \geq ongeveer 200 psig.

Het tweede waterstof bevattende retentaat (9) wordt door een
25 drukschommelingsadsorptie-eenheid (700) geleid voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom (12) en een stroom (10) met geabsorbeerd gas. De stroom (10) met geabsorbeerd gas omvat CO, CO₂, H₂O_(g), gasvormige koolwaterstoffen en resterende waterstof en kan worden gecombineerd met het eerste met CO₂ verrijkte permeaat (2) en het tweede met CO₂ verrijkte permeaat (8) voor het vormen van een
30 gecombineerde gasstroom (11) die als brandstof kan worden verbrand.

De waterstofrijke stroom (12) omvat meer dan 90 vol.% waterstof, bij voorkeur meer dan 95 vol.% waterstof en met meer voorkeur meer dan 99 vol.% waterstof en

kan worden toegepast voor ieder doel waarvoor waterstof met een hoge zuiverheidsgraad nodig is.

In de uitvoeringsvorm waarbij twee omgekeerd-selectieve membranen worden toegepast kan de opbrengst aan waterstof worden verhoogd en met de twee omgekeerd-
5 selectieve membranen kan een kleiner netto membraanoppervlak worden vereist. In deze uitvoeringsvorm wordt CO_2 met voordeel voor en na de watergas-verschuivingsreactor verwijderd.

Hoewel de uitvinding gedetailleerd en met betrekking tot specifieke uitvoeringsvormen daarvan is beschreven zal het voor de deskundige duidelijk zijn dat
10 verschillende veranderingen en modificaties kunnen worden uitgevoerd zonder af te wijken van de geest en omvang daarvan.

Conclusies

1. Werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom, omvattende:
- a) het uitvoeren van een koolwaterstof-syntheseprocess onder toepassing van syngas;
 - 5 b) het isoleren van een gasvormige stroom die waterstof omvat uit het koolwaterstof-syntheseprocess;
 - c) het in contact brengen van de gasvormige stroom die waterstof omvat met een eerste omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een eerste met CO₂ verrijkt permeaat en een eerste waterstof bevattend retentaat;
 - 10 d) het door een watergas-verschuivingsreactor leiden van het eerste waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom;
 - e) het in contact brengen van de waterstof bevattende stroom met een tweede omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een tweede met CO₂ verrijkt permeaat en een tweede waterstof bevattend retentaat; en
 - 15 f) het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden van het tweede waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol.% waterstof omvat.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het koolwaterstof-syntheseprocess een
- 20 Fischer-Tropsch-process is.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de werkwijze verder het door damp-vloeistof-scheider leiden van de waterstof bevattende stroom voor het verwijderen van water vóór het in contact brengen met het tweede omgekeerd-selectieve membraan
- 25 omvat.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de werkwijze verder het toepassen van de waterstofrijke stroom voor een werkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) het opwerken van een koolwaterstof-productstroom uit het koolwaterstof-syntheseprocess; (ii) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (iii) het terugvoeren
- 30 van de waterstofrijke stroom naar een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (iv) de productie van waterstof voor toepassingen buiten het koolwaterstof-syntheseprocess; (v)

het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; en (vi) combinaties daarvan omvat.

5 5. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het tweede waterstof bevattende retentaat een druk heeft van \geq ongeveer 100 psig.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij het tweede waterstof bevattende retentaat een druk heeft van \geq ongeveer 200 psig.

10 7. Werkwijze volgens conclusie 3, waarbij de gasvormige stroom die waterstof omvat minder dan 35 vol.% waterstof omvat en het tweede waterstof bevattende retentaat meer dan 40 vol.% waterstof omvat.

15 8. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de waterstofrijke stroom meer dan 99 vol.% waterstof omvat.

9. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de gasvormige stroom CO₂, CO, H₂O (g), gasvormige C₁-C₅ koolwaterstoffen en minder dan 35 vol.% H₂ omvat.

20 10. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de gasvormige stroom die waterstof omvat wordt geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de koolwaterstof-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan.

25

11. Werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom, omvattende:

a) het uitvoeren van een koolwaterstof-synthesep proces;

b) het isoleren van een qua waterstof verarmde stroom uit het koolwaterstof-synthesep proces; en

30 c) het isoleren van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol.% waterstof omvat uit de qua waterstof verarmde stroom door middel van een werkwijze die het in contact brengen van de waterstof bevattende stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan en een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat.

12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij het koolwaterstof-syntheseprocess een Fischer-Tropsch-proces is.

5 13. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 35 vol.% waterstof omvat.

10 14. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de qua waterstof verarmde stroom wordt geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de koolwaterstof-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan.

15 15. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de werkwijze voor het isoleren van de waterstofrijke stroom die waterstof omvat verder het door een watergas-verschuivingsreactor en door een drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden van de qua waterstof verarmde stroom omvat, waarbij de qua waterstof verarmde stroom in contact wordt gebracht met het eerste omgekeerd-selectieve membraan, door de watergas-verschuivingsreactor wordt geleid en in contact wordt gebracht met het
20 tweede omgekeerd-selectieve membraan vóór de drukschommelingsadsorptie-eenheid.

16. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij de waterstofrijke stroom meer dan 99 vol.% waterstof omvat.

25 17. Geïntegreerd Fischer-Tropsch-proces, omvattende:

a) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch-proces onder toepassing van syngas voor het verschaffen van een koolwaterstof-productstroom en een qua waterstof verarmde stroom;

30 b) het isoleren van een waterstofrijke stroom uit de qua waterstof verarmde stroom door middel van een werkwijze die het in contact brengen van de qua waterstof verarmde stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan en een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat; en

c) het opwerken van ten minste een gedeelte van de koolwaterstof-productstroom door het laten reageren daarvan met ten minste een gedeelte van de waterstofrijke stroom.

5 18. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 40 vol.% waterstof omvat en de waterstofrijke stroom meer dan 95 vol.% waterstof omvat.

10 19. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 35 vol.% waterstof omvat en de waterstofrijke stroom meer dan 99 vol.% waterstof omvat.

15 20. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de waterstofrijke stroom wordt geïsoleerd uit de qua waterstof verarmde stroom volgens een werkwijze die (i) het in contact brengen van de qua waterstof verarmde stroom met een eerste omgekeerd-selectief membraan voor het verschaffen van een eerste met CO₂ verrijkt permeaat en een eerste waterstof bevattend retentaat; (ii) het door een watergas-verschuivingsreactor leiden van het eerste waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van een waterstof bevattende stroom; (iii) het in contact brengen van de waterstof bevattende stroom met een tweede omgekeerd-selectief membraan voor het
20 verschaffen van een tweede met CO₂ verrijkt permeaat en een tweede waterstof bevattend retentaat; en (iv) het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden van het waterstof bevattende retentaat voor het verschaffen van de waterstofrijke stroom omvat.

25 21. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de qua waterstof verarmde stroom wordt geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een staartgas van een Fischer-Tropsch-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de Fischer-Tropsch-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan.

30

22. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 20, waarbij het tweede waterstof bevattende retentaat een druk heeft van \geq ongeveer 100 psig.

23. Geïntegreerde werkwijze volgens conclusie 20, waarbij de werkwijze verder het door een damp-vloeistof-scheider leiden van de waterstof bevattende stroom voor het verwijderen van water na de watergas-verschuivingsreactie en voor het in contact brengen met het tweede omgekeerd-selectieve membraan omvat.

5

24. Werkwijze volgens conclusie 17, waarbij de werkwijze het toepassen van een gedeelte van de waterstofrijke stroom voor een werkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (ii) het terugvoeren van de waterstofrijke stroom naar een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (iii) de productie van waterstof voor toepassingen buiten het koolwaterstof-syntheseprocess; (iv) het regenereren van een katalysator voor de koolwaterstof-synthesereactie; en (v) combinaties daarvan omvat.

10

25. Werkwijze volgens conclusie 21, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 35 vol.% waterstof omvat.

15

26. Werkwijze voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom, omvattende:

20

a) het uitvoeren van een koolwaterstof-syntheseprocess onder toepassing van syngas voor het verschaffen van ten minste een koolwaterstofstroom en een qua waterstof verarmde stroom;

25

b) het isoleren van een waterstof bevattende stroom uit de qua waterstof verarmde stroom door middel van een werkwijze die het in contact brengen met een eerste omgekeerd-selectief membraan, het uitvoeren van een watergas-verschuivingsreactie en het in contact brengen met een tweede omgekeerd-selectief membraan omvat, waarbij de waterstofconcentratie op watervrije basis van de waterstof bevattende stroom ten minste 5 vol.% hoger is dan de waterstofconcentratie op watervrije basis van de qua waterstof verarmde stroom; en

30

c) het door een drukschommelingsadsorptie-eenheid leiden van de waterstof bevattende stroom voor het verschaffen van een waterstofrijke stroom die meer dan 90 vol.% waterstof omvat.

27. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij de werkwijze voor het isoleren van een waterstof bevattende stroom uit de qua waterstof verarmde stroom verder het verwijderen van water in een damp-vloeistof-scheider omvat.

5 28. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 40 vol.% waterstof omvat.

29. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij de qua waterstof verarmde stroom minder dan 35 vol.% waterstof omvat.

10

30. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij de qua waterstof verarmde stroom wordt geïsoleerd uit een bron die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) een staartgas van een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (ii) het syngas vóór het uitvoeren van de koolwaterstof-synthesereactie; (iii) een staartgas van een opwerkingsproces; en (iv) combinaties daarvan.

15

31. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij de werkwijze verder het toepassen van de waterstofrijke stroom voor een werkwijze die wordt gekozen uit de groep die bestaat uit (i) het opwerken van een koolwaterstof-productstroom uit het koolwaterstof-synthesep proces; (ii) het hydrobehandelen van een aardgasstroom; (iii) het terugvoeren van de waterstofrijke stroom naar een koolwaterstof-synthesereactie-eenheid; (iv) de productie van waterstof voor toepassingen buiten het koolwaterstof-synthesep proces; (v) het regenereren van een katalysator van de koolwaterstof-synthesereactie; en (vi) combinaties daarvan omvat.

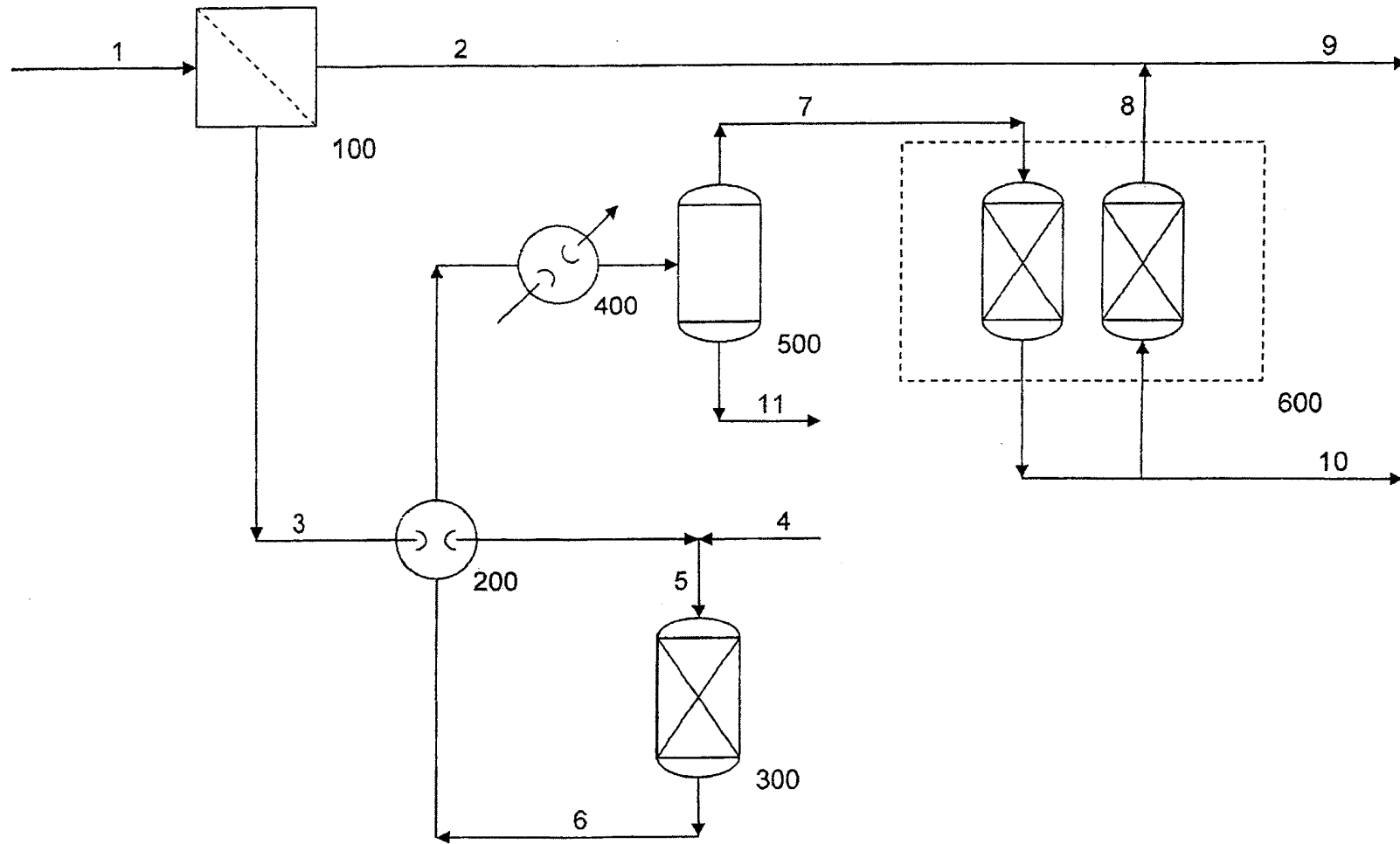
20

25

32. Werkwijze volgens conclusie 26, waarbij het koolwaterstof-synthesep proces een Fischer-Tropsch-proces is.

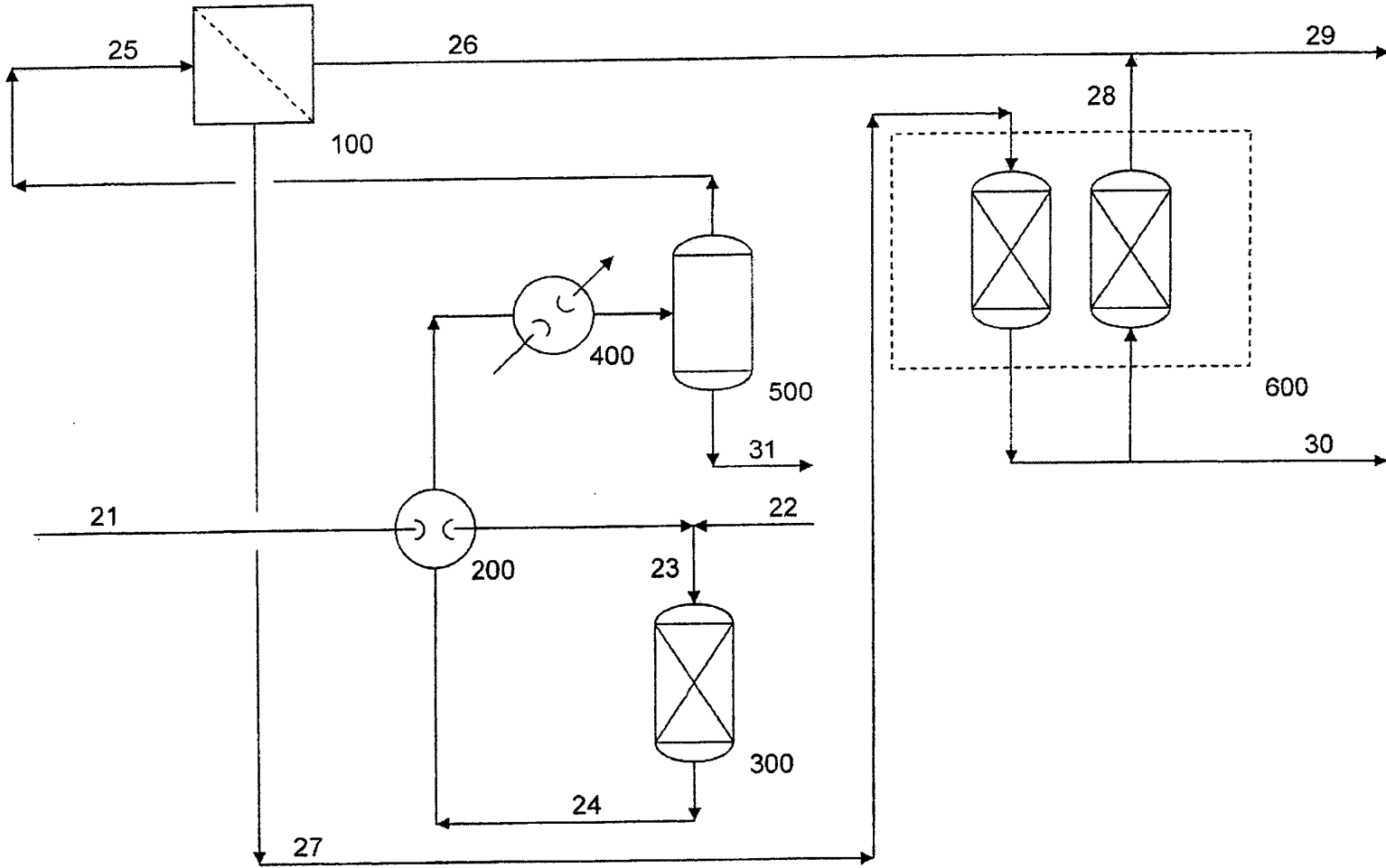
====

Fig 1



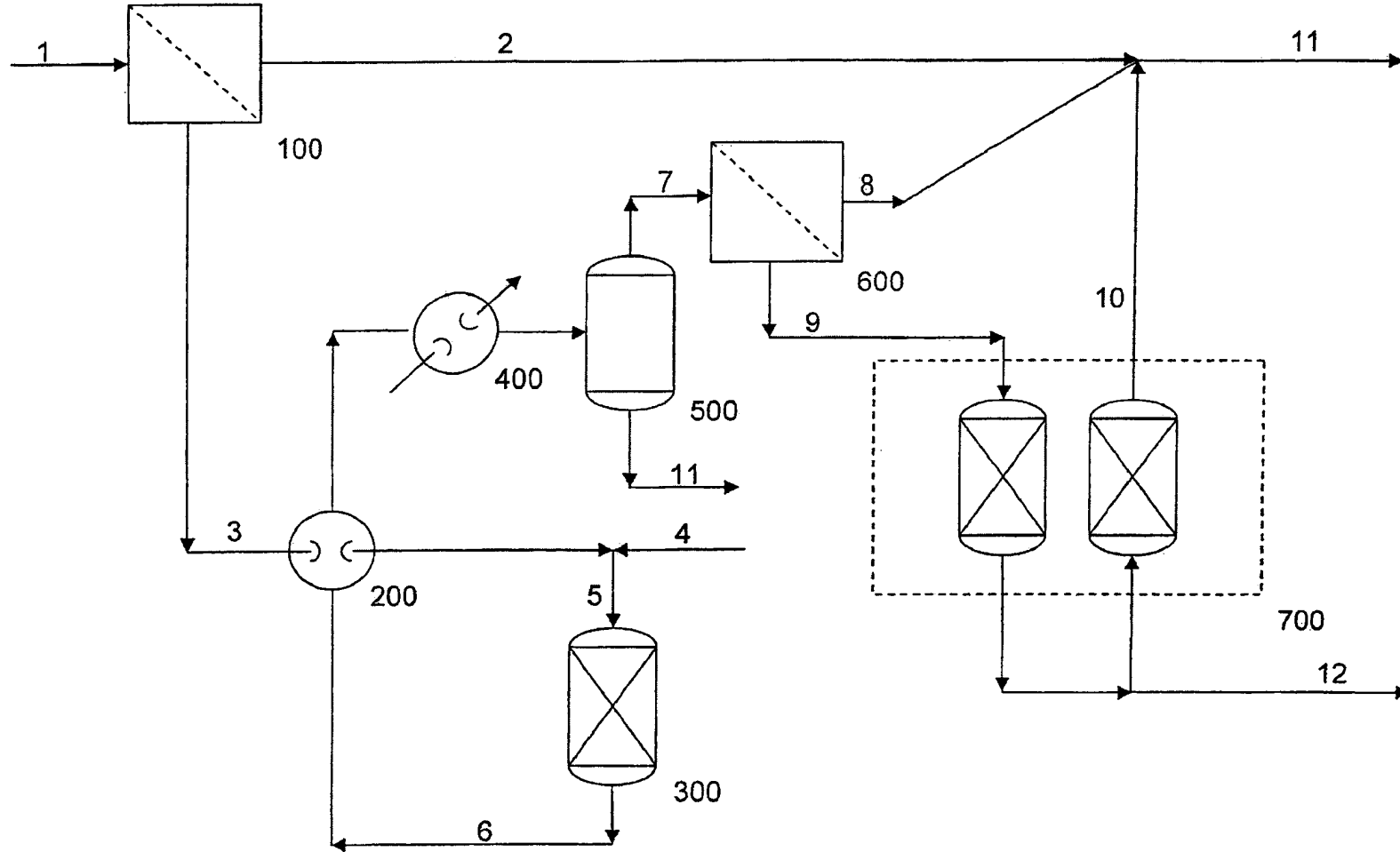
1029031

Fig 3



1029031

Fig 5



Octrooiaanvraag Nr: 1029031

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur

Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
A	US 2002/0032244 A (BENHAM ET AL), 14 maart 2002 * het gehele document *	1-32	C01B3/50

A	US 6589303 B (LOKHANDWALA ET AL), 8 juli 2003 * het gehele document *	1-32	Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7

			C01B B01D C10G C07C
			Computerbestanden
			EPODOC WPI

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

Omvang van het onderzoek: **volledig**

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: **17 augustus 2006**

Vooronderzoeker: **Dr. M.W. de Lange**

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

² Op grond van artikel 3:45 j° de artikelen 6:4 en 6:7 van de Algemene wet bestuursrecht, kan aanvrager tegen de niet-eenhedsbeslissing bezwaar maken bij Octrooiencentrum Nederland, binnen 6 weken na de bekendmaking van deze beslissing.



Categorie van de vermelde literatuur:

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

DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1029031

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

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 22 augustus 2006.

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US2002032244 A	2002-03-14		
US6589303 B	2003-07-08		

Algemene informatie over dit aanhangsel is gepubliceerd in de 'Official Journal' van het Europees Octrooibureau nr 12/82 blz 448 ev

