



(11) **EP 3 992 265 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**04.05.2022 Patentblatt 2022/18**

(21) Anmeldenummer: **20204893.0**

(22) Anmeldetag: **30.10.2020**

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):  
**C10G 2/00 (2006.01) C10K 3/02 (2006.01)**  
**C10G 45/58 (2006.01) C10G 47/00 (2006.01)**  
**C10G 65/12 (2006.01)**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):  
**C10K 3/026; C10G 2/32; C10G 45/58; C10G 47/00;**  
**C10G 65/12**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB**  
**GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO**  
**PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**  
Benannte Validierungsstaaten:  
**KH MA MD TN**

(71) Anmelder: **Ineratec GmbH**  
**76187 Karlsruhe (DE)**

(72) Erfinder:  
• **BAUDNER, Julian**  
**76137 Karlsruhe (DE)**  
• **SELINSEK, Manuel**  
**76137 Karlsruhe (DE)**

(74) Vertreter: **Fitzner, Uwe**  
**Meissner Bolte**  
**Patentanwälte Rechtsanwälte**  
**Partnerschaft mbB**  
**Kaiserswerther Straße 183**  
**40474 Düsseldorf (DE)**

(54) **VERFAHREN UND ANLAGE ZUR PRODUKTAUFBEREITUNG FISCHER-TROPSCH BASIERTER ROHPRODUKTE ZUR PRODUKTION VON VORFORMULIERTEN ODER NORMGERECHTEN KRAFTSTOFFEN**

(57) Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe, bevorzugt Benzin (gemäß EN 228), Diesel (gemäß EN 590 oder EN 15940) und Kerosin (gemäß ASTM D7566 oder ASTM D1566), ausgehend von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> durch eine integrierte Aufbereitung von Fischer-Tropsch Rohprodukten über verschiedene Verfahrensschritte unter Rückführung von nach der Aufarbeitung verbleibendem Wasserstoff in die Fischer-Tropsch-Synthese.

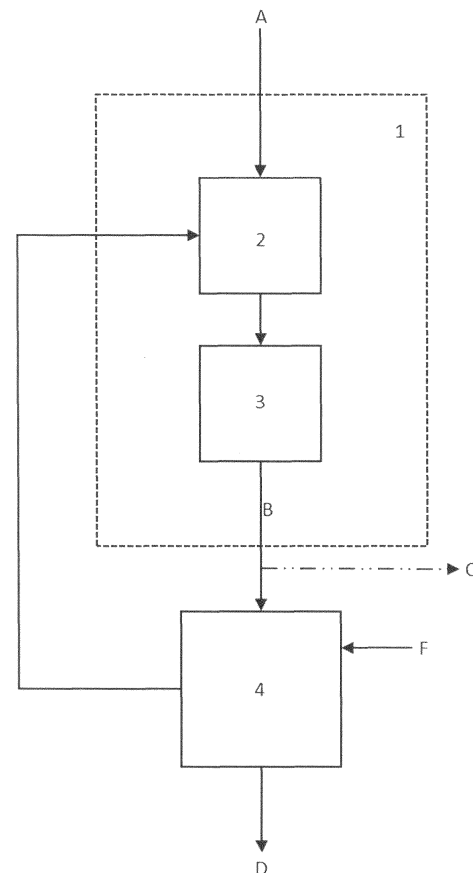


Fig. 1

**EP 3 992 265 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Alle in der vorliegenden Anmeldung zitierten Dokumente sind durch Verweis vollumfänglich in die vorliegende Offenbarung einbezogen (= incorporated by reference in their entirety).

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren und Anlagen zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe, wie beispielsweise Diesel oder Kerosin, durch eine integrierte Aufbereitung der Fischer-Tropsch Rohprodukte (insbesondere Öl und Wachs) durch verschiedene Verfahrensschritte und entsprechende Anlagen.

### Stand der Technik:

**[0003]** Das zur Herstellung von Kohlenwasserstoffen verwendete Verfahren der Fischer-Tropsch-Synthese (FTS) ist seit vielen Jahrzehnten bekannt. Bei diesem Verfahren wird ein Synthesegas, das überwiegend aus Kohlenmonoxid (CO) und Wasserstoff (H<sub>2</sub>) besteht, durch heterogene Katalyse in einem Synthesereaktor zu Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Im Auslassstrom von Fischer-Tropsch-Syntheseeinheiten, in denen nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren Synthesegas zu Kohlenwasserstoffen synthetisiert wird, lassen sich meist vier Fraktionen unterscheiden:

Eine Gasphase, bestehend aus nicht umgesetztem Synthesegas (hauptsächlich CO, H<sub>2</sub>), kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und flüchtigen Komponenten der Nebenprodukte sowie CO<sub>2</sub>.

Eine bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck feste, wachsartige Phase langkettiger Kohlenwasserstoffe (Wachsphase).

Eine bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck flüssige, hydrophobe Phase kürzerkettiger Kohlenwasserstoffe (Ölphase).

Eine wässrige Phase aus sich bildendem Reaktionswasser und darin gelösten organischen Verbindungen.

Es sind Verfahren bekannt, die denen die durch die Fischer-Tropsch-Synthese produzierten Wachs- und Ölphasen durch Wasserstoffbehandlung mittels sogenanntem Hydrotreatment in Raffinerien zu normgerechten Kraftstoffprodukten wie Benzin, Diesel oder Kerosin aufbereitet werden.

**[0004]** WO 2007/031668 A1 beschreibt eine Rückführung von Gasen aus der Upgrading-Einheit in den Fischer-Tropsch-Reaktor, die rezyklierten Gase werden direkt in die Fischer-Tropsch-Stufe gefahren. US 6,306,917 B1 beschreibt die Rückführung der Hydrotreatment-Gase in die Synthesegas-Herstellung, wobei eine Aufreinigung der Gase vorgesehen ist. US 8,106,102 B2 beschreibt die Rückführung des Wasserstoffs aus dem Hydrotreatment in die Fischer-Tropsch-Stufe. WO 2004/096952 A1 beschreibt die Rezyklierung der Gase aus der Aufbereitung, unter Einsatz von Abtrennungs-Stufen.

**[0005]** Ein Problem des bisherigen Standes der Technik ist, dass dezentrale, klimaneutrale Energieerzeu-

gungskonzepte häufig auf der direkten Vor-Ort-Umwandlung zu flüssigen und/oder festen Energieträgern hoher Energiedichten zum verlustmindernden Transport oder Zwischenspeicherung dieser erneuerbaren Energien basieren. Eine kraftstofforientierte Nutzung dieser klimaneutralen Energieträger erfordert im Anschluss eine Aufbereitung hin zu normgerechten Kraftstoffen, die zu meist in Raffinerien erfolgt. Eine konventionelle Aufbereitung in Raffinerien basiert jedoch auf sehr hohen Durchsätzen, wodurch lediglich ein so genanntes Co-Processing der im Durchsatz limitierten dezentral erzeugten Fischer-Tropsch-Produkte möglich ist. Dies führt lediglich zur Möglichkeit einer klimaneutralen Beimischungsquote des Raffinerieproduktes. Zur Produktion eines vollständig klimaneutralen Kraftstoffes gemäß bisherigem Stand der Technik ist somit entweder die Errichtung einer der Produktionsleistung der Fischer-Tropsch-Synthese angepassten Raffinerie notwendig oder eine direkte, dezentrale Aufbereitung der Fischer-Tropsch-Rohprodukte zu normgerechten Kraftstoffen. Weiterhin ist gemäß bisherigem Stand der Technik problematisch, dass konventionelle und bereits detailliert erforschte Aufbereitungsverfahren wie Hydrocracking, Hydrierung und Isomerisierung einen sehr hohen Einsatz von Wasserstoff erfordern, wodurch diese Verfahren aus wirtschaftlichen Gründen in konventionellen Erdöl-Raffinerien häufig mit Prozessen gekoppelt werden, in denen Wasserstoff produziert wird. Die Errichtung einer eigenständigen Aufbereitungsanlage für Fischer-Tropsch-Produkte zu normgerechten Kraftstoffen würde durch den hohen Wasserstoffbedarf einen wirtschaftlichen Betrieb zunehmend erschweren.

**[0006]** Insofern existieren ausgehend von dem bisherigen Stand der Technik noch erhebliche Verbesserungspotentiale.

### Aufgabe:

**[0007]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demgemäß, Verfahren und Vorrichtungen zur Verfügung zu stellen, welche die Probleme des Standes der Technik nicht mehr oder zumindest nur noch in stark vermindertem Maße aufweisen bzw. neue vorteilhafte Effekte aufweisen.

**[0008]** Weitere Aufgabenstellungen ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung.

### Lösung:

**[0009]** Gelöst werden diese und andere Aufgaben im Rahmen der vorliegenden Erfindung durch die Gegenstände der unabhängigen Ansprüche. Bevorzugte Ausgestaltungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen sowie der nachfolgenden Beschreibung.

Begriffsdefinitionen:

**[0010]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind alle Mengenangaben, sofern nicht anders angegeben, als Gewichtsangaben zu verstehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet der Begriff "Umgebungstemperatur" eine Temperatur von 20°C. Temperaturangaben sind, soweit nicht anders angegeben, in Grad Celsius (°C).

Sofern nichts anderes angegeben wird, werden die angeführten Reaktionen bzw. Verfahrensschritte bei Umgebungsdruck (=Normaldruck/Atmosphärendruck), d.h. bei 1013 mbar<sub>a</sub>, durchgeführt.

**[0011]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "langkettige Kohlenwasserstoffe" Kohlenwasserstoffe mit mindestens 25 Kohlenstoffatomen (C<sub>25</sub>) verstanden. Die langkettigen Kohlenwasserstoffe mit mindestens 25 Kohlenstoffatomen können dabei linear oder verzweigt sein. Üblicherweise erreichen die langkettigen Kohlenwasserstoffe Ketten mit etwa 100 Kohlenstoffatomen. Bei besonderen Reaktionsbedingungen können noch längere Ketten gebildet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "kürzerkettige Kohlenwasserstoffe" Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen (C<sub>5</sub>-C<sub>24</sub>) verstanden. Die kürzerkettigen Kohlenwasserstoffe mit 5 bis 24 Kohlenstoffatomen können dabei linear oder verzweigt sein.

**[0012]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter dem Begriff "kurzkettige Kohlenwasserstoffe" Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) verstanden. Die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe mit 4 Kohlenstoffatomen können dabei linear oder verzweigt sein.

**[0013]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff "Wachphase" diejenige Produktphase der Fischer-Tropsch-Synthese verstanden, die durch langkettige Kohlenwasserstoffe gekennzeichnet ist. Es können in einzelnen Fällen untergeordnete Mengen anderer Verbindungen in weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% enthalten sein. Dies ist dem Fachmann bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

**[0014]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter dem Begriff "Ölphase" diejenige Produktphase der Fischer-Tropsch-Synthese verstanden, die durch kürzerkettige Kohlenwasserstoffe gekennzeichnet ist. Es können in einzelnen Fällen untergeordnete Mengen anderer Verbindungen in weniger als 10 Gew.-%, insbesondere weniger als 5 Gew.-% enthalten sein. Dies ist dem Fachmann bekannt und bedarf keiner weiteren Erläuterung.

**[0015]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter normgerechten Kraftstoffen solche Kraftstoffe verstanden, die unter Einhaltung der jeweiligen gesetzlichen Normen eingesetzt werden können, d.h. die Parameter der jeweiligen Normen erfüllen. Abhängig von den aktuell geltenden gesetzlichen Bestimmungen kann sich dies

verschieben. Insbesondere sind solche Normen für Benzin die EN 228, für Diesel die EN 590 oder die EN 15940 und für Kerosin die ASTM D7566 oder die ASTM D1566.

**[0016]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird "Fischer-Tropsch" der Einfachheit halber gelegentlich mit "FT" abgekürzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird "Reverse Wassergasshift-Reaktion" der Einfachheit halber gelegentlich mit "RWGS" abgekürzt.

**[0017]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird "Hydrotreatmenteinheit" der Einfachheit halber gelegentlich mit "HTE" abgekürzt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Begriffe "Anlage" und "Vorrichtung" gelegentlich synonym benutzt.

**[0018]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einer Power-to-Liquid- (PtL-)Anlage bzw. einem Power-to-Liquid-Verfahren im engeren Sinne, eine Anlage bzw. ein Verfahren verstanden, worin CO<sub>2</sub> zusammen mit Wasserstoff, insbesondere elektrolytisch gewonnenem Wasserstoff, in die Zielprodukte Ölphase und Wachphase umgewandelt wird, wobei zusätzlich zu den Zielprodukten noch eine Gasfraktion mit leichten, kurzkettigen Kohlenwasserstoffen (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) und Restgasen (CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) sowie eine wässrige Phase mit gelösten sauerstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen (Nebenprodukte unter anderem Alkohole, org. Säuren) entstehen können.

Im weiteren Sinne wird noch die anschließende Aufarbeitung beziehungsweise Aufarbeitungseinheit der Wachs- und/oder Ölphase zu normgerechten Kraftstoffen darunter verstanden.

**[0019]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Begriff "bestehend aus" derart auszulegen, dass er sich auf wesentliche Teile einer Vorrichtung oder wesentliche Schritte eines Verfahrens bezieht. Es versteht sich dabei von selbst, dass übliche Teile wie Schrauben, Rohrbinder, Muffen und so weiter zugegen sein können (oder müssen), selbst wenn sie nicht explizit angeführt werden.

Detaillierte Beschreibung:

**[0020]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren und Vorrichtungen zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe, bevorzugt Benzin (gemäß EN 228), Diesel (gemäß EN 590 oder EN 15940) und Kerosin (gemäß ASTM D7566 oder ASTM D1566), besonders bevorzugt Diesel oder Kerosin, durch eine integrierte Aufbereitung der Fischer-Tropsch Rohprodukte (Öl und Wachs) über verschiedene Verfahrensschritte.

**[0021]** Das Synthesegas als Ausgangspunkt der Fischer-Tropsch-Synthese stammt in einigen Varianten der vorliegenden Erfindung aus Vergasung von Biomasse, aus Synthesegaserzeugung aus fossilen Edukten (Erdgas, Erdöl, Kohle) oder aus strombasierten Verfahren (Umwandlung von elektrolytisch erzeugtem H<sub>2</sub> sowie CO<sub>2</sub> in speicherbare Produkte).

**[0022]** Die in der vorliegenden Erfindung einzusetzen-

de FT-Syntheseeinheit beruht in der Regel auf zwei nacheinander angeordneten Stufen: in der ersten Stufe erfolgt eine RWGS (Reverse-WasserGas-Shift-Reaktion) und in der zweiten die eigentliche FT-Umsetzung.

**[0023]** Bei der RWGS wird Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) mit Wasserstoff (H<sub>2</sub>) zu Kohlenmonoxid (CO) und Wasser (H<sub>2</sub>O) umgesetzt. Dabei wird in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung der enthaltene Wasserstoff nicht vollständig umgesetzt, um ihn als Reaktant in der nachfolgenden FT-Einheit einsetzen zu können. Daher wird bevorzugt H<sub>2</sub> im Überschuss in die RWGS geführt.

**[0024]** Das in der RWGS erhaltene Synthesegas kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung neben CO und H<sub>2</sub> beziehungsweise CO, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> noch CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub>, sowie unter Umständen weitere Verunreinigungen, umfassen. Insbesondere dann, wenn das aus der Aufarbeitung rückgeführte Gas neben Wasserstoff noch C1- bis C4-Kohlenwasserstoffe enthält.

**[0025]** Das bei der RWGS entstehende Gemisch umfassend CO und H<sub>2</sub> bzw. CO, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub> wird dann als Eduktstrom in die FT-Einheit geführt.

**[0026]** Durch eine Erweiterung der Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit mit einer zusätzlichen, eigenständigen Aufbereitungsstufe, die in einigen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung konventionelle Aufbereitungsschritte wie Hydrocracking, Hydrierung, Isomerisierung und Fraktionierung beinhaltet, kann direkt am Standort der FT-Syntheseeinheit das FT-Produkt direkt zu normgerechten Kraftstoffen verarbeitet und so eine direkte Nutzung realisiert werden.

**[0027]** Um den hohen Wasserstoffbedarf in der Aufbereitungsstufe zu minimieren, wird diese Einheit im Rahmen der vorliegenden Erfindung verfahrenstechnisch mit der Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit gekoppelt und eine stoffliche Nutzung des Aufbereitungsabgases in der Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit realisiert. Durch diese Verfahrensführung kann der Wasserstoffeed der Fischer-Tropsch-Einheit gesenkt werden, da nicht umgesetzter Wasserstoff der Aufbereitungsanlage über einen Recycle zum Einlass der FT-Einheit gelangt. Somit lässt sich problemlos der für die Aufbereitungsreaktionen notwendige Wasserstoffüberschuss realisieren. Es findet somit teilweise eine Feedgasdosierung der FT-Einheit über die gekoppelte Aufbereitungseinheit statt.

**[0028]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden bei dieser Verschaltung die Abgase der Aufbereitungseinheit in den Synthesegasherstellungsprozess gegeben. Dies begegnet dem Problem, dass auch hierbei ein hoher H<sub>2</sub>-Anteil vonnöten ist, um aus dem zugeführten CO<sub>2</sub> Kohlenmonoxid zu machen.

**[0029]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird diese Synthesegasherstellung durch eine Reverse Wassergasshift-Reaktion (RWGS) bewirkt.

**[0030]** Im Unterschied zum Stand der Technik wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung der Wasserstoff verwendet, um in einer RWGS Synthesegas herzustellen.

len.

**[0031]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden rezyklierte Gase in die Synthesegasherstellung gegeben.

5 **[0032]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Aufreinigung bei der Rückführung der Hydrotreatment-Gase in die Synthesegas-Herstellung nicht notwendig, insbesondere sind keine Abtrennungsstufen notwendig.

10 **[0033]** Besonderes Merkmal der vorliegenden Erfindung ist das direkte Einführen des Abgases aus dem Hydrotreatment in die RWGS.

15 **[0034]** Durch das direkte Einleiten des Abgases können im Rahmen der vorliegenden Erfindung verschiedene Gasseparations-Apparate vermieden werden. Gleichzeitig kann der Einsatz an Wasserstoff in der RWGS wesentlich reduziert werden, da die Konzentration von Wasserstoff in der Hydrotreatment-Einheit sehr hoch und der Umsatz verhältnismäßig gering ist.

20 **[0035]** Es konnte im Rahmen der vorliegenden Erfindung gezeigt werden, dass die erfindungsgemäße Verschaltung und das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhafte Ergebnisse hervorruft.

25 **[0036]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfasst die Hydrotreatmenteinheit als verschiedene Aufbereitungsschritte in einigen Ausführungsformen zumindest Hydrocracking, Hydrierung und Isomerisierung. Dadurch wird die Produktion normgerechter Kraftstoffe wie Diesel oder Kerosin aus den aus einer Fischer-Tropsch-Anlage ausgeschleusten Produkte ermöglicht.

30 **[0037]** Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung lässt sich wie folgt beschreiben: Die aus der FT-Synthese ausgeschleuste Wachsphase wird in einen Vorlagetank der Hydrotreatment-Einheit (HTE) gefördert und von dort gemeinsam mit zudosiertem Wasserstoff in einem Hydrocracking-Reaktor zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. In einer Abscheideranordnung, die in bevorzugten Varianten mehrstufig sein kann, wird in einem ersten Heißabscheider nicht umgesetztes Wachs abgeschieden. Dies kann in bevorzugten Varianten in Form eines Wachsrecycles in den Vorlagetank zurückgeführt werden, wodurch eine vollständige Eliminierung der Wachsfraktion erfolgen kann. In einem Kaltabscheider werden die produzierten kürzerkettigen Kohlenwasserstoffe aus dem restlichen Gasstrom abgeschieden und in einen Öl-Vorlagetank der HTE gefördert. Der verbleibende Gasstrom, umfassend nicht umgesetzten Wasserstoff und Nebenprodukte der Crackreaktion, hauptsächlich kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Methan und Ethan, wird dem Abgas der HTE zugeführt.

45 Die aus der FT-Syntheseeinheit ausgeschleuste Ölphase wird ebenfalls in einen Öl-Vorlagetank der HTE gefördert und dort mit den kürzerkettigen Produkten der Hydrocracking-Reaktion gemischt. Die gemischte Ölphase wird anschließend in einer Separationseinheit in die gewünschten Fraktionen aufgetrennt. In einer Variante der vorliegenden Erfindung erfolgt diese Auftrennung per Destillation. Durch eine interne Rückführung

zum Wachsvorlagetank der HTE kann der durch das obere Siedeende der Produktfraktionen resultierende langkettige Anteil der Ölphase dem Hydrocracker zugeführt und dadurch ebenfalls eliminiert werden.

Die aus der Separationseinheit resultierende Leichtölfraction, die bevorzugt aus C5-bis C10-Kohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist, kann als Rohbenzin, sogenanntes Naphtha, der HTE entnommen werden oder innerhalb der HTE, bevorzugt durch zusätzliche Aufbereitungsschritte, wie beispielsweise und daher bevorzugt Isomerisierung, zu höheroktanigem Naphtha aufbereitet werden. Eine durch die Separationseinheit aufgetrennte Zielfraktion kann ebenfalls in einer Isomerisierungs- und Hydriereinheit zu normgerechtem Kraftstoff aufbereitet werden. Für diesen Zweck ist reaktionsbedingt ein hoher Einsatz an Wasserstoff notwendig.

In Varianten kann in mindestens einem nachgeschalteten Abscheider der Kraftstoff aus der Gasphase separiert werden und der verbleibende Gasstrom, umfassend nicht umgesetzten Wasserstoff und Nebenprodukte der Isomerisierungs- und Hydriereinheit, dem Abgas der HTE zugeführt werden.

Das Abgas der gesamten HTE, umfassend nicht umgesetzten Wasserstoff aus der Hydrocracking-Einheit und der Isomerisierungs- und Hydrierungseinheit und kurz-kettige Kohlenwasserstoffe aus Nebenreaktionen der genannten Aufbereitungseinheiten, wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung in Form einer Gasrückführung der Synthesegasproduktion zugegeben.

**[0038]** In bevorzugten Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung umfassen die Prozesse innerhalb der HTE Temperaturen zwischen 50 und 350°C, bevorzugt zwischen 100 und 300°C, Drücke bis 70 bar, insbesondere bis 50 bar und werden mit Edelmetall, insbesondere Platin und/oder Palladium geträgert auf Aluminiumoxid, oder Zeolithen durchgeführt. Dem Fachmann ist dabei bekannt, dass in den Prozessen selbst eine breite Bandbreite an Temperaturen und Drücken möglich ist, die sich an den gewünschten Produkten orientieren.

In bevorzugten Ausgestaltungen sind die Prozessbedingungen für eine Isomerisierung: Katalysator = Pt/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Verhältnis H<sub>2</sub>/CH<sub>2</sub> = 2, Isomerisierungstemperatur 240°C, Druck = 20 bar.

**[0039]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist insbesondere eine Vorrichtung zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe umfassend

A) eine optionale Einheit zur Bereitstellung eines CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches

B) eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit umfassend oder bestehend aus:

- mindestens einer RWGS-Stufe konfiguriert zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu Synthesegas, wobei das Synthesegas CO und H<sub>2</sub> beziehungsweise CO und H<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, sowie gegebenenfalls CO<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> umfasst,
- mindestens einer Fischer-Tropsch-Stufe konfi-

guriert zur Umsetzung von Synthesegas, umfassend CO und H<sub>2</sub>, in einer Fischer-Tropsch-Synthese

5 C0) optional mindestens einer Ableitungsvorrichtung für aus der Fischer-Tropsch-Synthese stammende Produktströme,

10 C) Aufarbeitungs-Einheit konfiguriert zur Aufnahme und Aufarbeitung aus der Syntheseinheit ausgeleiteter Fischer-Tropsch-Produkte, insbesondere der Wachphase und der Ölphase, umfassend oder bestehend aus

15 - mindestens einer der folgenden drei Untereinheiten:

i) Isomerisierungseinheit,

ii) Crackingeinheit, bevorzugt Hydrocrackingeinheit,

20 iii) Hydrierungseinheit,

- optional, aber bevorzugt, mindestens eine Separationseinheit,

- mindestens einer Zuleitung für Wasserstoff,

25 - einer oder mehrerer Ableitungen, jeweils konfiguriert zur Ableitung von einer Fraktion enthaltend jeweils einen normgerechten Kraftstoff,

- optional einer Ableitung für eine wässrige Phase, bevorzugt einer Ableitung für eine wässrige Phase, und

30 - mindestens eine Ableitung für anfallende Gase, umfassend Wasserstoff und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe,

35 dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitung für die anfallenden Gase, als Rückführungsleitung für die Gase in die die Syntheseinheit, insbesondere in die RWGS, ausgestaltet ist.

40 **[0040]** Wesentlich für die vorliegende Erfindung ist es dabei, dass sich die Syntheseinheit und die Aufarbeitungs-Einheit in relativer örtlicher Nähe zueinander befinden, damit die Rückführung der in der Aufarbeitungs-Einheit anfallenden Wasserstoff enthaltenden Gase in die Syntheseinheit apparativ zu bewerkstelligen ist.

45 Zwar wäre im Prinzip auch eine Pipeline für diese Gasrückführung geeignet, jedoch würde dies zwar den Wasserstoffeinsparungseffekt der vorliegenden Erfindung nicht negativ beeinflussen, jedoch durch erhöhten Energieaufwand die Vorteile wieder zunichtemachen.

Insofern ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn sich Syntheseinheit und Aufarbeitungs-Einheit auf dem gleichen Gelände befinden, bevorzugt derart, dass die Rückführungsleitung weniger als 10 m lang sein müssen. Insbesondere bevorzugt ist es, wenn sich die Syntheseinheit und die Aufarbeitungs-Einheit direkt nebeneinander mit einem Abstand von weniger als 1 m, beziehungsweise sogar in einem Gehäuse

befinden.

**[0041]** Die Ableitungsvorrichtung für aus der Fischer-Tropsch-Synthese stammende Produktströme C0) kann dabei auf verschiedene Art und Weise konfiguriert beziehungsweise ausgestaltet sein. Es ist möglich diese so zu gestalten, dass alle Produktströme abgeleitet werden können. Es ist auch möglich, dass nur einzelne Produktströme abgeleitet werden können. Und es ist ebenso möglich, dass ein Teil der jeweiligen Produktströme abgeleitet wird und der Rest in die Aufarbeitungs-Einheit weitergeleitet wird. Insofern kann die Ableitungsvorrichtung beispielsweise als Strömungsweiche oder als mehrere Strömungsweichen konfiguriert sein. Welcher Anteil von welchem FT-Produkt in die Aufarbeitungs-Einheit geleitet wird ergibt sich daraus, welcher Kraftstoff das Ziel ist. Es ist durchaus möglich, dass beispielsweise bereits die Ölphase die Erfordernisse einer Norm als Kraftstoff erfordert.

**[0042]** Die genaue Konfiguration der Syntheseeinheit und der Aufarbeitungs-Einheit sind durch den Fachmann aufgrund der genau gewünschten Produkte auszuwählen. Da dem Fachmann die Einheiten bekannt sind, ist dies für den Fachmann ohne weiteres möglich. Insbesondere kann also die genaue Reihenfolge der Aufarbeitungsuntereinheiten und deren Verschaltung verschieden erfolgen. es ist lediglich erforderlich, dass sich die Syntheseeinheit und die Aufarbeitungs-Einheit sowie die Untereinheiten in entsprechenden Wirkverbindungen zueinander befinden.

**[0043]** In bevorzugten Ausführungen ist die Vorrichtung der vorliegenden Erfindung demgemäß auf einem Gelände angeordnet, bevorzugt in einem Apparatekomplex, insbesondere in einem Gehäuse.

**[0044]** In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Aufarbeitungs-Einheit mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei, insbesondere alle vier der genannten Untereinheiten.

**[0045]** In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Vorrichtung der vorliegenden Erfindung keine Aufreinigungsvorrichtung für die in der Aufarbeitungs-Einheit anfallenden Gase, die in die Syntheseeinheit zurückgeführt werden.

**[0046]** In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegende Erfindung umfasst die Aufarbeitungs-Einheit C) für die Aufarbeitung von Wachsphase und Ölphase, die folgenden Anlagenteile, wobei die jeweiligen Anlagenteile miteinander in Wirkverbindung stehen, oder besteht aus diesen:

C-A) Zuleitungen für eine Wachsphase, eine Ölphase, Wasserstoff;

C-B) eine Hydrocracking-Reaktor-Einheit, die aus einer oder mehreren Untereinheiten bestehen kann, konfiguriert zur Umsetzung von Wachsphase mit Wasserstoff;

C-C) eine oder mehrere Abscheidereinheiten, konfiguriert zum Auftrennen aus des Produkts aus Einheit C-B) in

C-Ca) eine langkettige, wachsartige Fraktion C-3a), C-Cc) eine kurzkettige, ölige Fraktion C-3c), und C-Cd) Wasserstoff C-3d);

C-D) eine Mischeinheit konfiguriert zur Mischung von Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion C-3c),

C-E) eine oder mehrere Separationseinheiten, konfiguriert zur Auftrennung der in der Mischeinheit C-D) erhaltenen Mischung in

5a) eine langkettige, wachsartige Fraktion,

5c) eine kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann, 5d) eine mittelkettige Fraktion,

umfassend

Ea) eine Rückleitung für die Fraktion C-5a) in die Wachsphase,

Ec) eine Ableitung für C-5c)

Ed) eine Ableitung für die Fraktion C-5d);

C-F) eine Isomerisierungs- und Hydriereinheit konfiguriert zur Umsetzung von Fraktion C-5d) unter Zugabe von Wasserstoff,

C-G) ein oder mehrere Abscheidereinheiten konfiguriert zur Auftrennung von Fraktion C-5d) in

C-Ga) Kraftstoff und

C-Gb) Wasserstoff,

wobei die Anlage konfiguriert ist, den in C-C) und C-G) anfallenden Wasserstoff in die Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit B) zurückzuführen.

**[0047]** Zu berücksichtigen ist, dass die in dieser Variante der vorliegenden Erfindung angegebenen relativen Bezeichnungen wie kürzerkettig etc. innerhalb dieser Ausführungsform zueinander in Relation stehen. Dies bedeutet, dass deren Relation zu anderen Ausführungsformen nicht zwangsläufig die Gleiche ist; beispielsweise könnte eine kürzerkettige Fraktion dieser Ausführungsform in Relation zu einer anderen Ausführungsform kürzerkettig oder auch langkettig sein.

**[0048]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe, umfassend

A) Bereitstellung eines CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches

B) Einleiten des CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches in eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit,

- Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub>, bevorzugt in einer RWGS-Reaktion, wobei H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> als Nebenprodukte vorliegen können.

- Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> in einer Fischer-Tropsch-Synthese,

C0) optional Ableiten eines oder mehrere Produktströme aus der Fischer-Tropsch-Synthese, und

C) Aufnahme und Aufarbeitung aus der Fischer-Tropsch-Synthese ausgeleiteter Fischer-Tropsch-Produkte, die nicht in C0) abgeleitet wurden, insbesondere der Wachsphase und der Ölphase,

- unter Zuleitung von Wasserstoff durch
- mindestens eine der folgenden drei Umsetzungen:

- i)- Isomerisierung,
- ii) Cracking, bevorzugt Hydrocracking,
- iii) Hydrierung,

- optional, aber bevorzugt, Separation,
- Ableitung von mindestens einer Fraktion enthaltend einen normgerechten Kraftstoff,
- optional Ableitung von wässriger Phase, bevorzugt Ableitung von wässriger Phase, und
- Ableitung von in der Aufarbeitung anfallender Gase, umfassend Wasserstoff und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe,

dadurch gekennzeichnet, dass die Ableitung der anfallenden Gase, als Rückführung in die die Syntheseinheit, insbesondere in die RWGS, ausgeführt wird.

**[0049]** In bevorzugten Ausführungsformen umfasst die Aufarbeitung der aus der Fischer-Tropsch-Synthese als Fischer-Tropsch-produkte ausgeleiteter Wachs- und Ölphase in Schritt C) die folgenden Schritte oder besteht aus diesen:

- Ia) Bereitstellen der Wachsphase, optional in einem Vorlagegefäß,
- II) Einleiten der Wachsphase zusammen mit Wasserstoff in einen Hydrocracking-Reaktor und umsetzen zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen
- III) Auftrennung des in Schritt II) erhaltenen Produktes in
  - 3a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird,
  - 3c) kurzkettige, ölige Fraktion,
  - 3d) Wasserstoff,
- IV) Bereitstellen einer Ölphase, optional in einem Vorlagegefäß, und Vermischen der Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion aus 3c), gegebenenfalls unter simultaner, zumindest teilweiser, Entgasung,
- V) Auftrennung des Gemisches aus IV) in
  - 5a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird,
  - 5c) kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann,
  - 5d) mittelkettige Fraktion,
- VI) Umsetzung der Fraktion 5c) oder der Fraktionen 5b) und 5c) unter Zugabe von Wasserstoff in einer Isomerisierungs- und Hydriereinheit,
- VII) Auftrennung des Produktes aus VI) in
  - 7a) Kraftstoff, insbesondere Kerosin,
  - 7b) Wasserstoff,

wobei der in den Schritten III) und VII) anfallende Wasserstoff zurückgeführt wird. Zu berücksichtigen ist, dass die in dieser Variante der vorliegenden Erfindung angegebenen relativen Bezeichnungen wie kürzerkettig etc. innerhalb dieser Ausführungsform zueinander in Relation stehen. Dies bedeutet, dass deren Relation zu anderen Ausführungsformen nicht zwangsläufig die Gleiche ist; beispielsweise könnte eine kürzerkettige Fraktion dieser Ausführungsform in Relation zu einer anderen Ausführungsform kurzkettig oder auch langkettig sein.

**[0050]** In einer Variante betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe aus einer Wachsphase, einer Ölphase, welche in dieser Ausführungsform zwar bevorzugt FT-Produkte sind aber auch aus anderen Quellen stammen können, und Wasserstoff, umfassend die folgenden Schritte oder bestehend aus diesen:

- Ia) Bereitstellen einer Wachsphase, optional in einem Vorlagegefäß, wobei dies einer direkten Umsetzung aus dem Produktstrom einer PtL oder Einleiten in einen Vorlagetank entspricht,
- II) Einleiten der Wachsphase zusammen mit Wasserstoff in einen Hydrocracking-Reaktor und umsetzen zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen
- III) Auftrennung des in Schritt II) erhaltenen Produktes in

- 3a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird,
- 3c) kurzkettige, ölige Fraktion,
- 3d) Wasserstoff,

- IV) Bereitstellen einer Ölphase, optional in einem Vorlagegefäß, wobei dies einer direkten Umsetzung aus dem Produktstrom einer PtL oder Einleiten in einen Öl-Vorlagetank entspricht und Vermischen der Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion aus 3c), gegebenenfalls unter simultaner, zumindest teilweiser, Entgasung,
- V) Auftrennung des Gemisches aus IV) in

- 5a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird,
- 5c) kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann,
- 5d) mittelkettige Fraktion,

- VI) Umsetzung der Fraktion 5c) oder der Fraktionen 5b) und 5c) unter Zugabe von Wasserstoff in einer Isomerisierungs- und Hydriereinheit,
- VII) Auftrennung des Produktes aus VI) in
  - 7a) Kraftstoff, insbesondere Kerosin,
  - 7b) Wasserstoff,

wobei der in den Schritten III) und VII) anfallende Wasserstoff zurückgeführt und dem Eduktwasserstoffstrom beigemischt wird.

Zu berücksichtigen ist, dass die in dieser Variante der vorliegenden Erfindung angegebenen relativen Bezeichnungen wie kürzerkettig etc. innerhalb dieser Ausführungsform zueinander in Relation stehen. Dies bedeutet, dass deren Relation zu anderen Ausführungsformen nicht zwangsläufig die Gleiche ist; beispielsweise könnte eine kürzerkettige Fraktion dieser Ausführungsform in Relation zu einer anderen Ausführungsform kurzkettig oder auch langkettig sein.

**[0051]** In dieser Variante der vorliegenden Erfindung kann Schritt III) die Auftrennung des in Schritt II) erhaltenen Produktes in einem Heißabscheider in eine langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird, und eine kürzerkettige, öligere Fraktion, umfassen und gegebenenfalls noch ein weiteres Auftrennen der kürzerkettigen Fraktion in einem Kaltabscheider in eine kurzkettige, ölige Fraktion, und Wasserstoff, der zurückgewonnen wird.

**[0052]** In dieser Variante der vorliegenden Erfindung kann zudem Schritt V) die Auftrennung des in Schritt IV) erhaltenen Produktes in einer ersten Separationseinheit in eine langkettige, wachsartige Fraktion, die in Ia) zurückgeleitet wird, und eine kürzerkettige, öligere Fraktion, umfassen, sowie gegebenenfalls ein weiteres Auftrennen der kürzerkettigen Fraktion in einer zweiten Separationseinheit in eine kurzkettige, ölige Produktfraktion, insbesondere Naphtha, und eine mittelkettige Fraktion.

**[0053]** Ebenfalls in dieser Variante der vorliegenden Erfindung kann die Auftrennung in Schritt VII) in einem Kaltabscheider erfolgen.

**[0054]** Weiterhin in dieser Variante der vorliegenden Erfindung kann der in den Schritten III) und VII) anfallende Wasserstoff ohne weitere Aufarbeitung, insbesondere ohne Aufreinigung, zurückgeführt und dem Eduktwasserstoffstrom beigemischt werden. Dies bedeutet, dass der zurückgeleitete Gasstrom auch kurzkettige Kohlenwasserstoffe, insbesondere C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe umfassen kann.

**[0055]** Genauso können in dieser Variante der vorliegenden Erfindung die Ölphase und die Wachsphase Produkte aus einer Fischer-Tropsch-Synthese sein.

**[0056]** In dieser Variante der vorliegenden Erfindung können außerdem die Wachsphase und die Ölphase aus einem Power-to-Liquid-Verfahren stammen, bevorzugt aus einem auf einer Fischer-Tropsch-Synthese basierenden Power-to-Liquid-Verfahren.

**[0057]** In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Aufarbeitungs-Einheit C) zur Aufnahme und Verarbeitung der aus der Fischer-Tropsch-Synthese einwirkenden Produkte die folgenden Anlagenteile, wobei die jeweiligen Anlagenteile miteinander in Wirkverbindung stehen, umfassen oder aus diesen bestehen:

C-A) Zuleitungen für

C-Aa) eine Wachsphase,

C-Ab) eine Ölphase,

C-Ac) Wasserstoff;

C-B) eine Hydrocracking-Reaktor-Einheit, die aus einer oder mehreren Untereinheiten bestehen kann, konfiguriert zur Umsetzung von Wachsphase mit Wasserstoff;

C-C) eine oder mehrere Abscheidereinheiten, konfiguriert zum Auftrennen aus des Produkts aus Einheit C-B) in

C-Ca) eine langkettige, wachsartige Fraktion C-3a),

C-Cc) eine kurzkettige, ölige Fraktion C-3c), und C-Cd) Wasserstoff C-3d);

C-D) eine Mischeinheit konfiguriert zur Mischung von Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion C-3c),

C-E) eine oder mehrere Separationseinheiten, konfiguriert zur Auftrennung der in der Mischeinheit C-D) erhaltenen Mischung in

C-5a) eine langkettige, wachsartige Fraktion, C-5c) eine kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann,

C-5d) eine mittelkettige Fraktion, umfassend

C-Ea) eine Rückleitung für die Fraktion C-5a) in die Wachsphase,

C-Ec) eine Ableitung für C-5c)

C-Ed) eine Ableitung für die Fraktion C-5d);

C-F) eine Isomerisierungs- und Hydriereinheit konfiguriert zur Umsetzung von Fraktion C-5d) unter Zugabe von Wasserstoff,

C-G) ein oder mehrere Abscheidereinheiten konfiguriert zur Auftrennung von Fraktion C-5d) in

C-Ga) Kraftstoff und

C-Gb) Wasserstoff,

wobei die Anlage konfiguriert ist, den in C-C) und C-G) anfallenden Wasserstoff zurückzuführen und dem Eduktwasserstoffstrom oder direkt der RWGS ohne weitere Aufarbeitung beizumengen.

Zu berücksichtigen ist, dass die in dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung angegebenen relativen Bezeichnungen wie kürzerkettig etc. innerhalb dieser Ausführungsform zueinander in Relation stehen. Dies bedeutet, dass deren Relation zu anderen Ausführungsformen nicht zwangsläufig die Gleiche ist; beispielsweise könnte eine kürzerkettige Fraktion dieser Ausführungsform in Relation zu einer anderen Ausführungsform kurzkettig oder auch langkettig sein.

**[0058]** Ferner ist zu berücksichtigen, dass die Aufarbeitungs-Einheit dieser Ausführungsform diejenige der weiter oben mit den Untermerkmalen C1), C2), C3) und

C4) beschriebenen ersetzen kann

**[0059]** In dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann C-C) zwei Abscheidereinheiten umfassen oder aus diesen bestehen, wobei die erste Abscheidereinheit, bevorzugt eine Heißabscheidereinheit, konfiguriert ist zur Auftrennung des Produkts aus Einheit C-B) in eine langkettige, wachsartige Fraktion, und eine kürzerkettige, öligere Fraktion, und wobei die zweite Abscheidereinheit, bevorzugt eine Kaltabscheidereinheit, konfiguriert ist zur Auftrennung der kürzerkettigen Fraktion aus der ersten Abscheidereinheit in eine kurz-kettige, ölige Fraktion, und Wasserstoff. Dabei sind die Abscheidereinheiten so konfiguriert, dass die langkettige, wachsartige Fraktion aus der ersten Abscheidereinheit in die Wachphase zurückgeführt wird.

**[0060]** In dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann zudem C-E) zwei Separationseinheiten umfassen oder aus diesen bestehen, wobei eine erste Separationseinheit zur Auftrennung des in Mischeinheit C-D) erhaltenen Mischung in eine langkettige, wachsartige Fraktion, und eine kürzerkettige, öligere Fraktion konfiguriert ist, und eine zweite Separationseinheit zur weiteren Auftrennung der Fraktion C-Eb) in eine kurz-kettige, ölige Produktfraktion, insbesondere Naphtha, und eine mittelkettige Fraktion konfiguriert ist. Dabei sind die Separationseinheiten so konfiguriert, dass die langkettige, wachsartige Fraktion aus der ersten Separationseinheit in die Wachphase zurückgeführt wird.

**[0061]** In dieser und allen weiteren Variationen der erfindungsgemäßen Aufarbeitungs-Einheiten kann C-G) als Abscheider, bevorzugt Kaltabscheider, ausgestaltet sein.

**[0062]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind die Aufarbeitungs-Einheiten bevorzugt derart konfiguriert, dass der in C-C) und C-G) anfallende Wasserstoff ohne weitere Aufarbeitung, insbesondere ohne Aufreinigung, zurückgeführt und entweder dem Eduktwasserstoffstrom oder einer RWGS-Anlage ohne weitere Aufarbeitung beigemischt werden kann bzw. wird.

**[0063]** In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung in der Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit zwischen der RWGS-Stufe und der Fischer-Tropsch-Stufe eine Wasserstoffzuleitung angeordnet sein.

In Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung kann entsprechend bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zwischen der Umsetzung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  zu  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$ , die bevorzugt in einer RWGS-Reaktion erfolgt, und der Umsetzung von  $\text{CO}$  und  $\text{H}_2$  in einer Fischer-Tropsch-Synthese, eine Wasserstoffzuleitung erfolgen.

**[0064]** Insbesondere ist die erfindungsgemäße Aufarbeitungs-Einheit an eine Power-to-Liquid-Anlage, insbesondere an eine auf einer Fischer-Tropsch-Synthese basierenden Power-to-Liquid-Anlage, derart gekoppelt, dass die Wachphase und die Ölphase aus den Produkten aus der Power-to-Liquid-Anlage stammen.

**[0065]** Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass keine Aufreinigung des Gases benötigt wird, um das

Gasgemisch in die Synthesegasherstellung zu geben.

**[0066]** Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, dass der für eine PtL-Anlage notwendige Wasserstoffbedarf und der in Summe für beide Verfahrensschritte, d.h. beim PtL-Prozess und der Raffinierung notwendige Bedarf an Wasserstoff, gesenkt werden.

**[0067]** Ein besonderer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist es, dass durch die gezielte Einstellung der Parameter in den einzelnen Verfahrensschritten bzw. in den einzelnen Vorrichtungsteilen ermöglicht wird jeweils normgerechte Kraftstoffe herzustellen. Wie genau die Parameter dabei jeweils einzustellen sind ist dem Fachmann aufgrund seines allgemeinen Fachwissens bekannt und wird anhand der gewünschten Zielprodukte vorgenommen.

Dabei ist insbesondere vorteilhaft, dass man im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht an existierende Normen, beispielsweise aber nicht ausschließlich die oben genannten, gebunden ist, sondern flexibel auf sich ändernde Normen reagieren und die Verfahrens- und Vorrichtungparameter anpassen kann, um auch die geänderten Normen und deren Vorgaben zu erfüllen.

**[0068]** Sofern bei der Beschreibung der erfindungsgemäßen Anlage Teile oder die ganze Anlage als "bestehend aus" gekennzeichnet sind, ist darunter zu verstehen, dass sich dies auf die genannten wesentlichen Bestandteile bezieht. Selbstverständliche oder inhärente Teile wie Leitungen, Ventile, Schrauben, Gehäuse, Messeinrichtungen, Vorratsbehälter für Edukte/Produkte etc. sind dadurch nicht ausgeschlossen. Bevorzugt aber sind andere wesentliche Bestandteile, wie dies weitere Reaktoren, o.ä. wären, die den Verfahrensablauf ändern würden, ausgeschlossen.

**[0069]** Die verschiedenen Ausgestaltungen der vorliegenden Erfindung, z.B. - aber nicht ausschließlich - diejenigen der verschiedenen abhängigen Ansprüche, können dabei in beliebiger Art und Weise miteinander kombiniert werden, sofern solche Kombinationen sich nicht widersprechen.

Beispiele:

**[0070]** Die Erfindung wird nun noch unter Bezugnahme auf die folgenden nicht-limitierenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiel 1:

**[0071]** Bei einer räumlichen Trennung von Produktion der bei Raumtemperatur flüssigen (FT-Öl) und festen Kohlenwasserstoffe (FT-Wachs) fällt sowohl am PtL-Standort, als auch im nachgelagerten Aufbereitungsstandort (z.B. einer Raffinerie) ein Bedarf an Wasserstoff an.

Exemplarisch wurde der Bedarf auf einen Eingangsstrom von einer Tonne  $\text{CO}_2$  pro Stunde normiert.

Die Syntheseeinheit am PtL-Standort benötigt dann einen stündlichen Wasserstoffeed von 127 kg, um die FT-

Produkte herzustellen. Die Aufarbeitung auf Raffinerie-seite erfordert dann weitere 36,6 kg pro Stunde, in Summe also 163,6 kg Wasserstoff pro Stunde.

Bei räumlicher Trennung von PtL-Standort und Raffinerie wie im Stand der Technik sind diese Wasserstoffmengen immer erforderlich, weil auf Raffinerieseite bei der Aufarbeitung anfallender Wasserstoff ausgeleitet und entsorgt wird, mit einer Menge von 27,3 kg pro Stunde.

Abweichend davon liegt bei der vorliegenden Erfindung keine räumliche Trennung vor, und der bei der Aufarbeitung anfallende Wasserstoff wird in die Syntheseinheit zurückgeführt. Die genannten 27,3 kg pro Stunde aus der Aufarbeitungs-Einheit gehen bei der vorliegenden Erfindung also nicht verloren, so dass der kontinuierliche Feed an frischem (neuen) Wasserstoff in die Syntheseinheit nur noch 99,7 kg pro Stunde betragen muss.

**[0072]** Bei gleicher Produktionsleistung der PtL-Anlage kann demnach durch die vorliegende Erfindung eine Integration der Aufbereitungsschritte an den PtL-Standort erfolgen, um so den Gesamtbedarf an Wasserstoff zu senken und am PtL-Standort eine direkte Produktion von normgerechten Kraftstoffen zu ermöglichen.

Durch das dieser Erfindung zugrundeliegende H<sub>2</sub>-Management kann somit der für die PtL-Anlage notwendige Wasserstoffbedarf gesenkt und der in Summe für beide Verfahrensschritte notwendige Bedarf an Wasserstoff gesenkt werden.

Ein Vergleich dieser Daten zeigt dabei, dass von einem Gesamtwasserstoffbedarf von 163,6 kg/h Wasserstoff (127 + 36.6) pro 1000 kg/h CO<sub>2</sub> beim Stand der Technik 27,3 kg/h ungenutzt abgeleitet und entsorgt werden müssen, welche bei der vorliegenden Erfindung zurückgeführt und weiterverwendet werden. Insofern wird durch die vorliegende Erfindung eine Wasserstoff-Einsparung von rund 17% erreicht.

Beispiel 2:

**[0073]** Es wurde ein erfindungsgemäßes Verfahren durchgeführt, wobei die Folgenden Kenndaten zur Anwendung kamen:

- Temperatur bei der RWGS: 740°C
- Temperatur bei der FT-Synthese: 240°C
- Temperatur bei der Abscheidung: 190°C
- Druck 20 bar
- Anteil rezyklierter Gase (im stationären Betrieb): 18 Vol.-%

**[0074]** Es wurde demgemäß ein CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch bereitgestellt und in eine Fischer-Tropsch-Syntheseinheit eingeleitet, worin zunächst in einer RWGS-Reaktion eine Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub> erfolgte und anschließend eine Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> in einer Fischer-Tropsch-Synthese.

Die nach der Aufarbeitung der aus Fischer-Tropsch-Synthese erhaltenen Produkte anfallenden Gase umfassend C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe wurden als Recyclingst-

rom ohne Aufreinigung direkt in die RWGS zurückgeführt (die genaue Art der Aufarbeitung der FT-Produkte ist nicht angeführt, da sie für dieses Beispiel nicht relevant ist; in diesem Beispiel kommt es nur auf die anfallenden Gase an).

**[0075]** Die Zufuhr von Wasserstoff wurde dabei im Laufe des Betriebs in Abhängigkeit des Anteils an Recyclinggas gesteuert; d.h. mit zunehmender Menge an Recyclinggas wird entsprechend weniger Wasserstoff zudosiert. Die entsprechenden Mengen sind in Figur 4 dargestellt, wobei die Wasserstoffzufuhr durch eine gestrichelte Linie repräsentiert wird und der Recyclingstrom durch Strichpunkt-Linie (siehe auch die Legende der Figur 4).

Da das rezyklierte Gas einen Anteil an C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthält, wurde auch die Kohlendioxidzufuhr entsprechend in Abhängigkeit von der Menge des rezyklierten Gases geändert. Die Menge der Kohlendioxidzufuhr wird in Figur 4 durch eine gepunktete Linie dargestellt.

**[0076]** Das Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO wurde ermittelt, indem gaschromatographische Messungen des Produktstroms der RWGS vorgenommen wurden. Die erhaltenen Messwerte für das Verhältnis von H<sub>2</sub> zu CO sind dabei in Figur 4 als Punkte dargestellt.

**[0077]** Im Ergebnis wurde bei diesem Beispiel festgestellt, dass ein steigender Anteil an Recycle-Gas das H<sub>2</sub>/CO-Verhältnis nicht signifikant ändert.

Figurenbeschreibung:

**[0078]** Die vorliegende Erfindung wird im Folgenden mit Bezugnahme auf die Zeichnungen näher erläutert. Die Zeichnungen sind dabei nicht limitierend auszulegen und nicht maßstabgetreu. Weiterhin enthalten die Zeichnungen nicht alle Merkmale, die übliche Anlagen aufweisen, sondern sind auf die für die vorliegende Erfindung und ihr Verständnis wesentlichen Merkmale reduziert.

**[0079]** Figur 1 zeigt schematisch die vorliegende Erfindung. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> als Feedgas A werden in einer Syntheseinheit 1 in Fischer-Tropsch-Produkte umgesetzt. In dem gezeigten Beispiel besteht die Syntheseinheit 1 dabei schematisch aus einer RWGS 2 und der eigentlichen Fischer-Tropsch-Anlage 3. In der RWGS 2 werden CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu Synthesegas umgesetzt, d.h. zu CO und H<sub>2</sub>, wobei auch noch die Nebenprodukte CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Produktgas vorliegen können. CO und H<sub>2</sub> wiederum werden dann in der FT-Anlage 3 zu einem Produktgemisch B aus Gasphase bestehend aus nicht umgesetztem Synthesegas (hauptsächlich CO, H<sub>2</sub>), kurzkettigen Kohlenwasserstoffen und flüchtigen Komponenten der Nebenprodukte sowie CO<sub>2</sub>, einer bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck festen, wachsartigen Phase langkettiger Kohlenwasserstoffe (Wachphase), einer bei Umgebungstemperatur und Umgebungsdruck flüssigen, hydrophoben Phase kürzerkettiger Kohlenwasserstoffe (Ölphase) und einer wässrigen Phase aus

sich bildendem Reaktionswasser und darin gelösten organischen Verbindungen umgesetzt. Dieses Produktgemisch B (FT-Produkt) wird dann in die Aufarbeitungseinheit 4 geführt. Wie in der Figur angedeutet, ist es möglich dabei einen Teil des FT-Produkts B abzuzweigen. Dieser abzweigte Teil C kann dabei Ganze der vier genannten Phasen umfassen oder auch Teile. Es ist beispielsweise möglich, einen Teil der Ölphase oder die ganze Ölphase abzuzweigen, sofern diese Phase einer bestimmten Verwendung zugeordnet ist, und den Rest in die Aufarbeitungseinheit 4 zu führen. In der Aufarbeitungseinheit 4 kann dann das FT-Produkt B unter Durchführung von Isomerisierung, Cracking, Hydrierung und Auftrennung/Separierung aufgearbeitet werden. Dazu wird der Aufarbeitungseinheit 4 Wasserstoff zugeführt F. Aus der Aufarbeitungseinheit 4 wird dann mindestens ein normgerechter flüssiger Kraftstoff D abgeführt. Der in der Aufarbeitungseinheit 4 anfallende Wasserstoff enthaltende Gasstrom E, der noch C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe enthalten kann, wird ohne weitere Aufreinigung wieder in die Syntheseinheit 1, dort insbesondere die RWGS-Einheit 2 zurückgeführt. Durch die Rückführung des Wasserstoff enthaltenden Stroms E wird erheblich weniger Wasserstoff benötigt, als bei einem Vorgehen gemäß Stand der Technik.

**[0080]** Figur 2a zeigt den bisherigen Stand der Technik. Dabei sind, im Gegensatz zu der vorliegenden Erfindung der PtL-Standort und die Raffinerie örtlich voneinander getrennt (symbolisiert durch zwei gestrichelte Kästen, wobei der obere den PtL-Standort, der untere die Raffinerie repräsentiert). In dem oberen Kasten ist der PtL-Standort dargestellt, an welche sich eine Syntheseinheit 1 entsprechend Figur 1 befindet, und in dem oberen Kasten die Raffinerie, wo sich eine Aufarbeitungseinheit 4 entsprechend Figur 1 befindet. In die Syntheseinheit werden dabei Wasserstoff A1 und Kohlendioxid A2 eingeleitet und als Produkte (unter anderem) Ölphase B1 und Wachsphase B2 erhalten. Diese beiden Phasen B1 und B2 werden in der Aufarbeitungseinheit 4 aufgearbeitet und man erhält das Produkt D. Gemäß Stand der Technik, wie dies Figur 2a illustriert, gibt es durch die räumliche Trennung von PtL-Standort und Raffinerie keine apparative Verbindung zwischen Syntheseinheit 1 und Aufarbeitungseinheit 4. Als Folge dessen muss der gesamte für die Syntheseinheit 1 benötigte Wasserstoff A1 vor Ort am PtL-Standort zur Verfügung gestellt werden und zusätzlich der für die Aufarbeitung benötigte Wasserstoff A1-II vollständig am Ort der Raffinerie. Weiterhin muss der bei der Aufarbeitung anfallende Wasserstoff über eine Ableitung G am Ort der Raffinerie abgeleitet und entsorgt (z.B. verbrannt werden). Figur 2b zeigt den prinzipiell gleichen Aufbau wie Figur 2a, jedoch in der Ausgestaltung gemäß vorliegender Erfindung. Die Grundlegenden Reaktionen, die in den Einheiten ablaufen sind im Wesentlichen gleich, ebenso wie die zu- und abgeführten Gasströme der jeweiligen Einheiten. Unterschied zum Stand der Technik ist aber, dass der PtL-Standort neben der Syntheseinheit 1 auch die

Aufarbeitungseinheit 4 umfasst, und diese nicht an einem anderen Ort, der Raffinerie, ist (symbolisiert durch einen großen gestrichelten Kasten umfassend beide Einheiten). Dies ermöglicht es, den in der Aufarbeitungseinheit 4 anfallenden Wasserstoff direkt als Recyclingstrom E in die Syntheseinheit zurückzuführen. Dies hat zwei enorme Vorteile: zum einen wird dadurch die benötigte Wasserstoffmenge verringert und zum anderen muss der bei der Aufarbeitung anfallende Wasserstoff nicht entsorgt werden. Man erreicht mithin enorme ökologische, ökonomische und apparative Vorteile.

**[0081]** Ein Vergleich der Figuren 2a und 2b zeigt dabei, dass von einem Gesamtwasserstoffbedarf von 163,6 kg/h Wasserstoff (127 + 36.6) pro 1000 kg/h CO<sub>2</sub> beim Stand der Technik 27,3 kg/h ungenutzt abgeleitet und entsorgt werden müssen, die bei der vorliegenden Erfindung zurückgeführt und weiterverwendet werden. Insofern wird durch die vorliegende Erfindung eine Wasserstoff-Einsparung von rund 17% erreicht.

**[0082]** Figur 3 zeigt eine mögliche Variante der Aufarbeitung der FT-Produkte.

Sowohl die Wachsphase B2 als auch die Ölphase B1 werden in diesem Beispiel in Vorrats tanks ST2/ST1 zwischengelagert. Die Ölphase B1 kann in dem Vorratsbehälter ST1 dabei (jederzeit) einer Entgasung unterworfen werden, falls dies nötig wird (nicht gezeigt). Die Wachsphase B2, oder ein gewisser Anteil davon, wird dann in einen Hydrocrackingreaktor HC geleitet und dort unter Zufuhr von Wasserstoff aus der Wasserstoffzufuhr A1-II umgesetzt. Das Produkt gelangt anschließend in einen Warmabscheider HT, wo eine Auftrennung erfolgt und eine Phase zurück in den Vorratsbehälter ST2 und die andere weiter in einen Kaltabscheider CT1 geleitet wird. In dem Kaltabscheider CT1 erfolgt eine Auftrennung in einen Gasstrom enthaltend Wasserstoff, der als Recyclingstrom E zurückgeführt wird, und eine Fraktion, die in den genannten Vorratsbehälter ST1 der Ölphase B1 geleitet wird. Aus diesem Vorratsbehälter ST1 wird das Stoffgemisch in eine Separationseinheit S1 geleitet. Das dort erhaltene Sumpfprodukt wird in den Vorratsbehälter ST2 für die Wachsphase zurückgeleitet und das Kopfprodukt wird weiter in eine weitere Separationseinheit S2 geleitet. Deren Kopfprodukt wird in diesem Beispiel als Naphtha, also als Produkt, D1 ausgeleitet. Das Sumpfprodukt der zweiten Separationseinheit S2 wird in diesem Beispiel weiter in einen Isomerisierungsreaktor I geleitet, wo es unter Zugabe von Wasserstoff aus der Wasserstoffzufuhr A1-II umgesetzt wird. Das so erhaltene Produkt wird in einen Kaltabscheider CT2 geleitet, wo eine Auftrennung in Wasserstoff enthaltendes Gas - das als Recyclingstrom E zurückgeführt wird - und in Kraftstoff, der als Produkt D2 ausgeleitet wird, erfolgt. Es ist zu berücksichtigen, dass die in Figur 3 gezeigte Anordnung der Anlagenteile lediglich eine Möglichkeit ist, die aber nicht die einzige ist.

**[0083]** Figur 4 zeigt eine grafische Auftragung der Stoffströme gemäß Beispiel 2.

## Bezugszeichenliste:

**[0084]**

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Syntheseeinheit  | 5  |
| 2     | RWGS-Einheit   |    |
| 3     | FT-Anlage  |    |
| 4     | Aufarbeitungseinheit   |    |
| A     | Gaszufuhr enthaltend Wasserstoff und Kohlendioxidgas   | 10 |
| A1    | Wasserstoffzufuhr  |    |
| A2    | Kohlendioxidzufuhr   |    |
| A1-II | Wasserstoffzufuhr für Aufarbeitung   |    |
| B     | FT-Produkt   |    |
| B1    | Ölphase  | 15 |
| B2    | Wachphase  |    |
| C     | fertiges FT-Produkt (direkt aus 1)   |    |
| D     | Produkt (normgerechter Kraftstoff)   |    |
| D1    | Naphtha  |    |
| D2    | JetFuel  | 20 |
| E     | Recyclingstrom enthaltend Wasserstoff und C <sub>1</sub> -bis C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe |    |
| G     | Wasserstoffableitung   |    |
| I     | Isomerisierungseinheit   |    |
| S1    | Separationseinheit 1   | 25 |
| S2    | Separationseinheit 2   |    |
| CT1   | Kaltabscheider 1   |    |
| CT2   | Kaltabscheider 2   |    |
| HC    | Hydrocrackingreaktor   |    |
| HT    | Warmabscheider   | 30 |
| ST1   | Vorratstank 1  |    |
| ST2   | Vorratstank 2  |    |

**Patentansprüche**

1. Vorrichtung zur Herstellung normgerechter Kraftstoffe umfassend

A) eine optionale Einheit zur Bereitstellung eines CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches

B) eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit umfassend oder bestehend aus:

- mindestens einer RWGS-Stufe konfiguriert zur Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu Synthesegas,

- mindestens einer Fischer-Tropsch-Stufe konfiguriert zur Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> in einer Fischer-Tropsch-Synthese,

C0) optional mindestens einer Ableitungsvorrichtung für aus der Fischer-Tropsch-Synthese stammende Produktströme,

C) Aufarbeitungs-Einheit konfiguriert zur Aufnahme und Aufarbeitung aus der Syntheseeinheit ausgeleiteter Fischer-Tropsch-Produkte, insbesondere der Wachphase und der Ölpha-

se, umfassend oder bestehend aus

- mindestens einer der drei Untereinheiten:

- i) Isomerisierungseinheit,
- ii) Crackingeinheit, bevorzugt Hydrocrackingeinheit,
- iii) Hydrierungseinheit,

- optional mindestens eine Separationseinheit,

- mindestens einer Zuleitung für Wasserstoff,

- einer oder mehrerer Ableitungen, jeweils konfiguriert zur Ableitung von einer Fraktion enthaltend jeweils einen normgerechten Kraftstoff,

- optional einer Ableitung für eine wässrige Phase, und

- mindestens einer Ableitung für anfallende Gase, umfassend Wasserstoff und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe,

**dadurch gekennzeichnet, dass** die mindestens eine Ableitung für die anfallenden Gase, als Rückführungsleitung für die Gase in die die Syntheseeinheit, insbesondere in die RWGS, ausgestaltet ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie keine Aufreinigungsverfahren für die in der Aufarbeitungs-Einheit anfallenden Gase, die in die Syntheseeinheit zurückgeführt werden, aufweist

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** sie auf einem Gelände angeordnet ist, bevorzugt in einem Apparatekomplex, insbesondere in einem Gehäuse.

4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufarbeitungs-Einheit mindestens zwei, bevorzugt alle drei Untereinheiten i), ii) und iii) umfasst.

5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, konfiguriert zur Herstellung mindestens eines der Kraftstoffe Kerosin, Diesel oder Benzin als Produkt.

6. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufarbeitungs-Einheit C) für die Aufarbeitung von Wachphase und Ölphase, die folgenden Anlagenteile, wobei die jeweiligen Anlagenteile miteinander in Wirkverbindung stehen, umfasst oder aus diesen besteht:

C-A) Zuleitungen für

- C-Aa) eine Wachsphase,  
 C-Ab) eine Ölphase,  
 C-Ac) Wasserstoff;
- C-B) eine Hydrocracking-Reaktor-Einheit, die aus einer oder mehreren Untereinheiten bestehen kann, konfiguriert zur Umsetzung von Wachsphase mit Wasserstoff; 5
- C-C) eine oder mehrere Abscheidereinheiten, konfiguriert zum Auftrennen aus des Produkts aus Einheit C-B) in 10
- C-Ca) eine langkettige, wachsartige Fraktion C-3a),  
 C-Cc) eine kurzkettige, ölige Fraktion C-3c), und 15  
 C-Cd) Wasserstoff C-3d);
- C-D) eine Mischeinheit konfiguriert zur Mischung von Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion C-3c), 20
- C-E) eine oder mehrere Separationseinheiten, konfiguriert zur Auftrennung der in der Mischeinheit C-D) erhaltenen Mischung in 25
- 5a) eine langkettige, wachsartige Fraktion,  
 5c) eine kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann,  
 5d) eine mittelkettige Fraktion, umfassend 30  
 Ea) eine Rückleitung für die Fraktion C-5a) in die Wachsphase,  
 Ec) eine Ableitung für C-5c)  
 Ed) eine Ableitung für die Fraktion C-5d); 35
- C-F) eine Isomerisierungs- und Hydriereinheit konfiguriert zur Umsetzung von Fraktion C-5d) unter Zugabe von Wasserstoff, 40
- C-G) ein oder mehrere Abscheidereinheiten konfiguriert zur Auftrennung von Fraktion C-5d) in
- C-Ga) Kraftstoff und  
 C-Gb) Wasserstoff, 45
- wobei die Anlage konfiguriert ist, den in C-C) und C-G) anfallenden Wasserstoff in die Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit B) zurückzuführen. 50
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** in der Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit B) zwischen der RWGS-Stufe und der Fischer-Tropsch-Stufe eine Wasserstoffzuleitung angeordnet ist. 55
8. Verfahren zur Herstellung normgerechter Kraftstoff-
- fe, umfassend
- A) Bereitstellung eines CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches  
 B) Einleiten des CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisches in eine Fischer-Tropsch-Syntheseeinheit,  
 - Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub>, bevorzugt in einer RWGS-Reaktion,  
 - Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> in einer Fischer-Tropsch-Synthese,
- C0) optional Ableiten eines oder mehrere Produktströme aus der Fischer-Tropsch-Synthese, und  
 C) Aufnahme und Aufarbeitung aus der Fischer-Tropsch-Synthese ausgeleiteter Fischer-Tropsch-Produkte, die nicht in CO) abgeleitet wurden, insbesondere der Wachsphase und der Ölphase,  
 - unter Zuleitung von Wasserstoff durch  
 - mindestens eine der folgenden drei Umsetzungen:  
 i) Isomerisierung,  
 ii) Cracking, bevorzugt Hydrocracking,  
 iii) Hydrierung,  
 - optional Separation,  
 - Ableitung von mindestens einer Fraktion enthaltend einen normgerechten Kraftstoff,  
 - optional Ableitung von wässriger Phase, und  
 - Ableitung von in der Aufarbeitung anfallender Gase, umfassend Wasserstoff und C<sub>1</sub>-bis C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe,
- dadurch gekennzeichnet, dass** die Ableitung der anfallenden Gase, als Rückführung in die die Syntheseeinheit, insbesondere in die RWGS, ausgeführt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Aufarbeitung der aus der Fischer-Tropsch-Synthese als Fischer-Tropsch-Produkte ausgeleiteter Wachs- und Ölphase in Schritt C) die folgenden Schritte umfasst oder aus diesen besteht:
- Ia) Bereitstellen der Wachsphase, optional in einem Vorlagegefäß,  
 II) Einleiten der Wachsphase zusammen mit Wasserstoff in einen Hydrocracking-Reaktor und umsetzen zu kürzerkettigen Kohlenwasserstoffen  
 III) Auftrennung des in Schritt II) erhaltenen Produktes in

- 3a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in  
 1a) zurückgeleitet wird,  
 3c) kurzkettige, ölige Fraktion,  
 3d) Wasserstoff, 5
- IV) Bereitstellen einer Ölphase, optional in einem Vorlagegefäß, und Vermischen der Ölphase mit der kurzkettigen, öligen Fraktion aus 3c), gegebenenfalls unter simultaner, zumindest teilweiser, Entgasung, 10
- V) Auftrennung des Gemisches aus IV) in
- 5a) langkettige, wachsartige Fraktion, die in  
 1a) zurückgeleitet wird,  
 5c) kurzkettige, Fraktion, die als Produkt, insbesondere Naphtha, ausgeschleust werden kann, 15  
 5d) mittelkettige Fraktion,
- VI) Umsetzung der Fraktion 5c) oder der Fraktionen 5b) und 5c) unter Zugabe von Wasserstoff in einer Isomerisierungs- und Hydriereinheit, 20
- VII) Auftrennung des Produktes aus VI) in 25
- 7a) Kraftstoff, insbesondere Kerosin,  
 7b) Wasserstoff,
- wobei der in den Schritten III) und VII) anfallende Wasserstoff zurückgeführt wird. 30
- 10.** Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die in der Aufarbeitungs-Einheit anfallenden Gase ohne Aufreinigung in die Syntheseeinheit zurückgeführt werden. 35
- 11.** Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** alle Verfahrensschritte auf einem Gelände durchgeführt werden, bevorzugt in einem Apparatekomplex, insbesondere in einem Gehäuse. 40
- 12.** Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** Schritt C) mindestens zwei, bevorzugt alle drei Umsetzungen i), ii) und iii) umfasst. 45
- 13.** Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 12, worin die Schritte derart ausgeführt werden, dass mindestens einer der Kraftstoffe Kerosin, Diesel oder Benzin als Produkt anfällt. 50
- 14.** Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt B) zwischen der Umsetzung von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zu CO und H<sub>2</sub>, bevorzugt in einer RWGS-Reaktion, und der Umsetzung von CO und H<sub>2</sub> in einer Fischer-Tropsch-Synthese eine Wasserstoffzuleitung erfolgt. 55

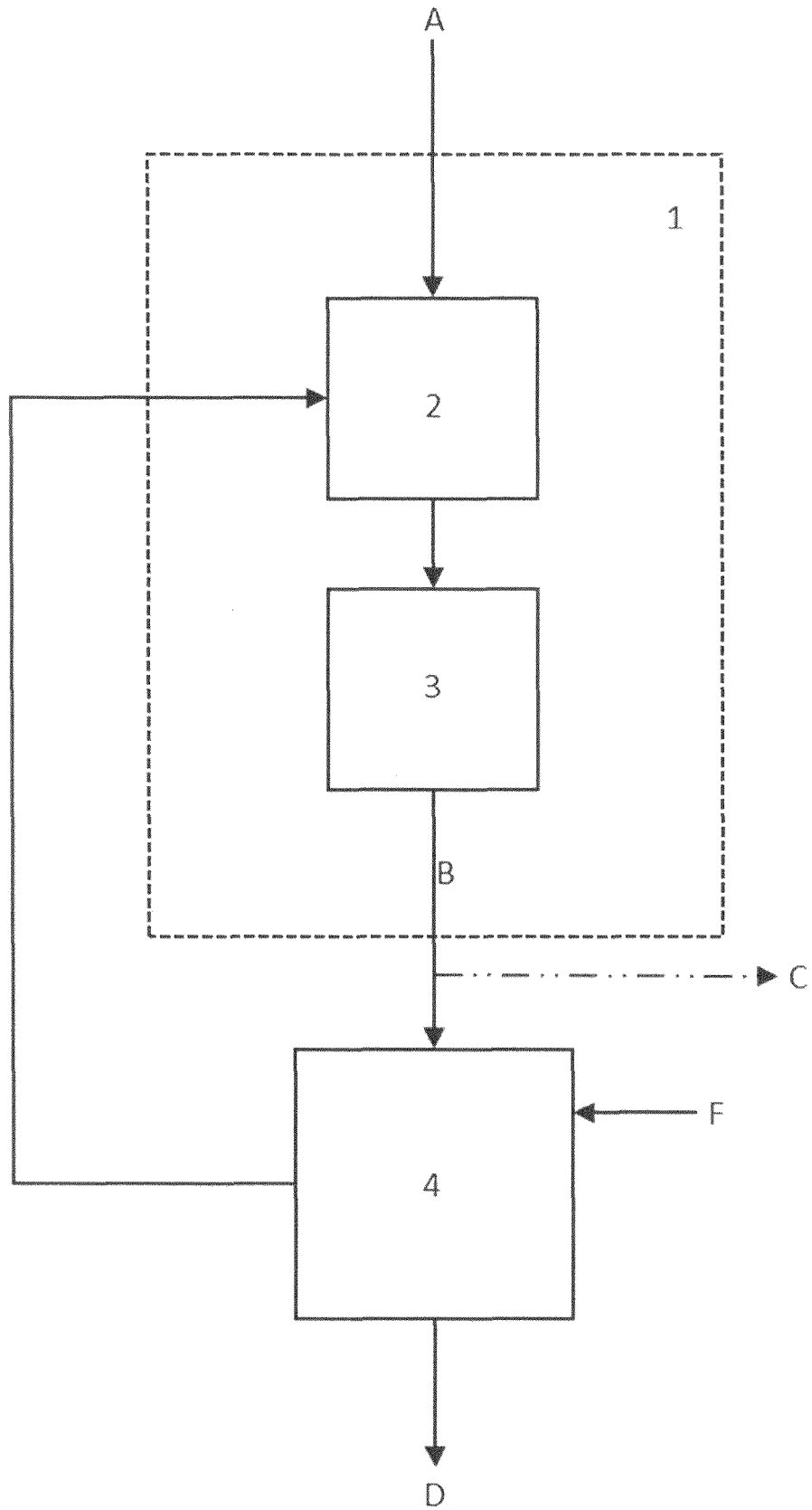


Fig. 1

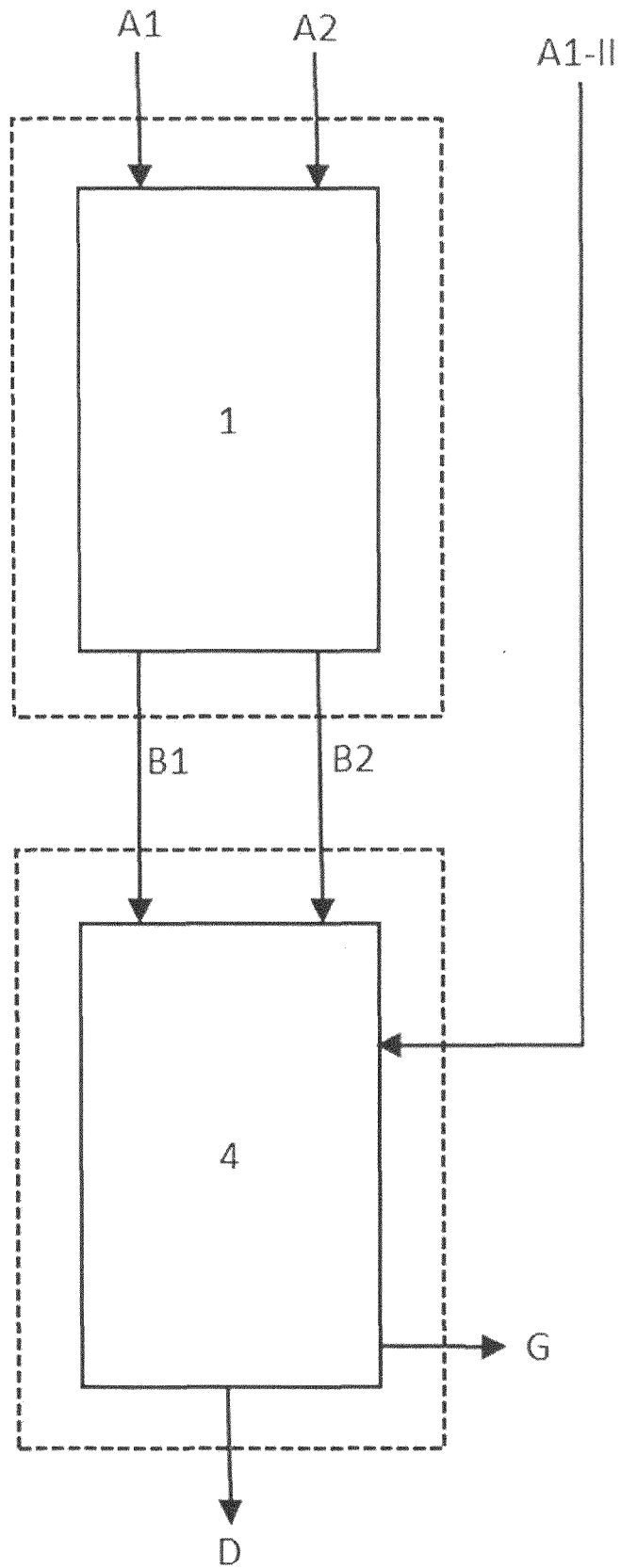


Fig. 2a - Stand der Technik

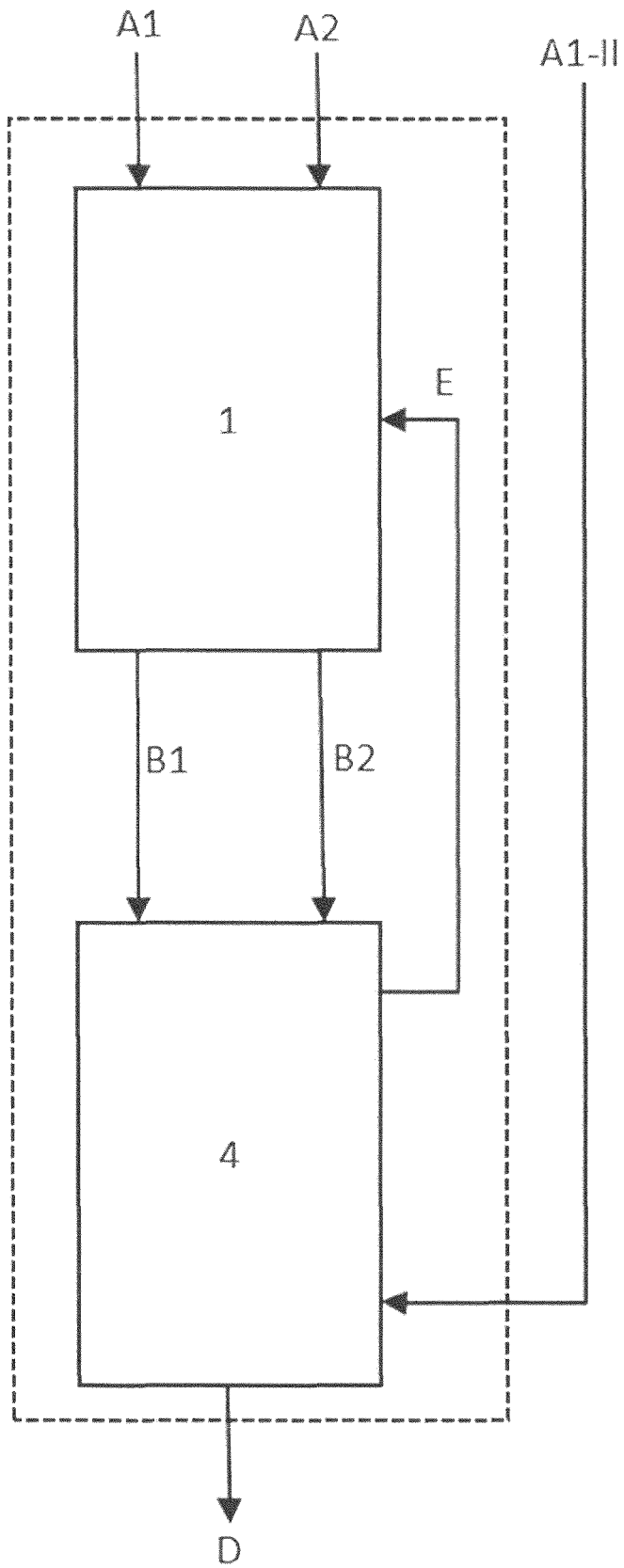


Fig. 2b

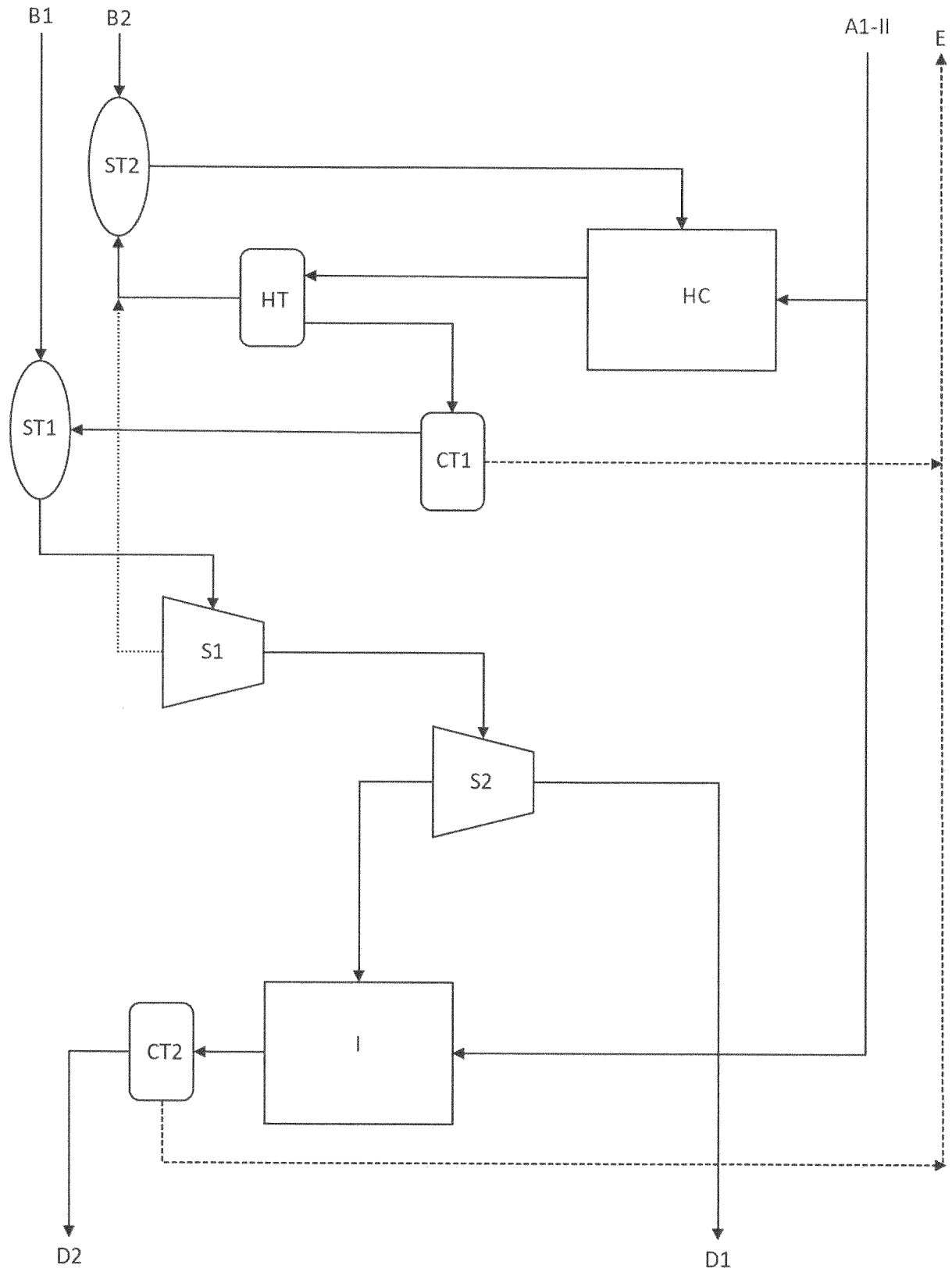


Fig. 3

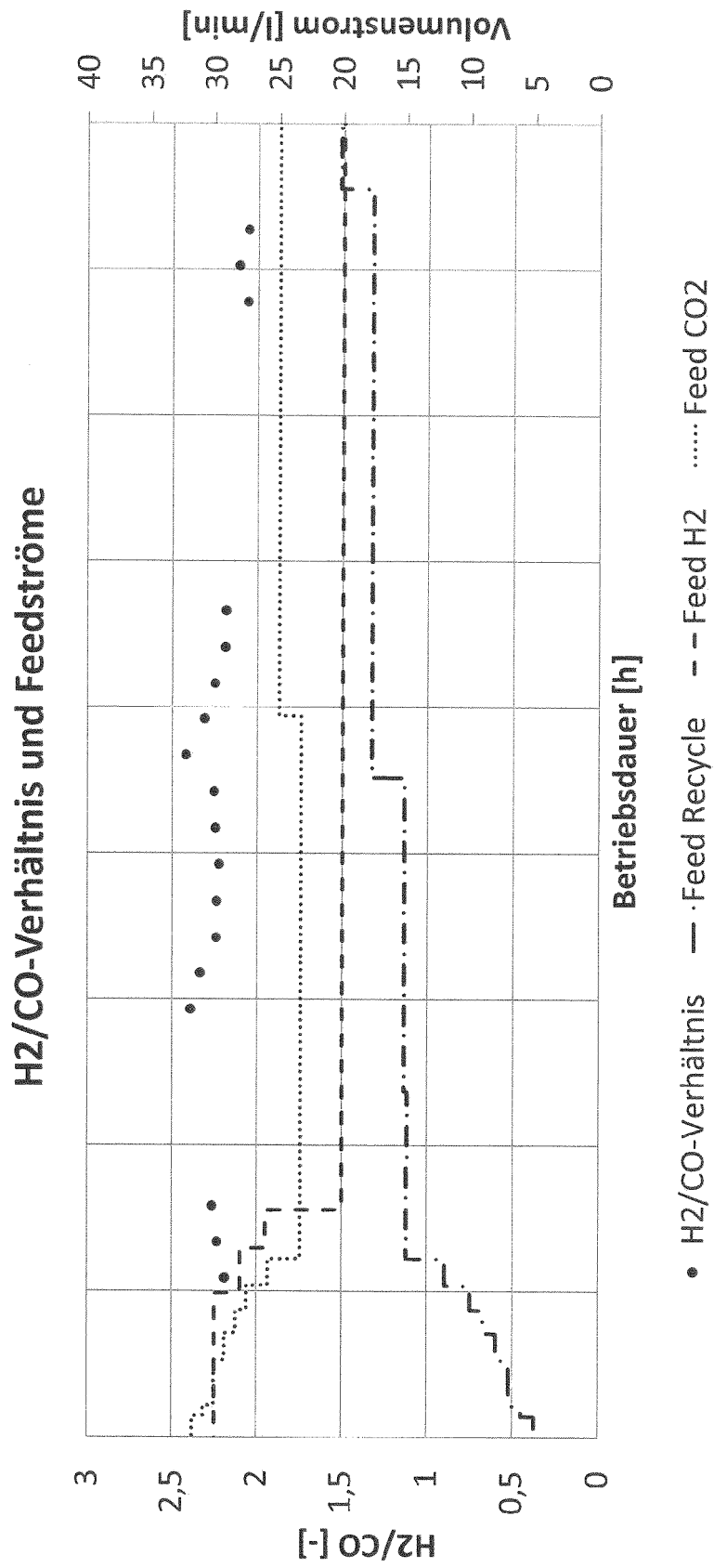


Fig. 4



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 20 20 4893

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |  |  |                                     |
|---|--|--|-------------------------------------|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile                                    | Betrifft Anspruch  | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)  |
| X   | DE 10 2019 200245 A1 (FORSCHUNGSZENTRUM JUELICH GMBH [DE])<br>16. Juli 2020 (2020-07-16)                               | 1-14   | INV.<br>C10G2/00<br>C10K3/02        |
| Y   | * Absätze [0071], [0076], [0079] - [0085] *<br>* Abbildungen 4, 5 *  | 4,6,9,12   | C10G45/58<br>C10G47/00<br>C10G65/12 |
| Y   | US 2013/149767 A1 (MARION PIERRE [FR] ET AL) 13. Juni 2013 (2013-06-13)<br>* Absätze [0026], [0117] - [0132], [0173] * | 4,6,9,12   |                                     |
|   |  |  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)     |
|   |  |  | C10G<br>C10K                        |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |  |  |                                     |
| Recherchenort<br>Den Haag   |  | Abschlußdatum der Recherche<br>14. April 2021  | Prüfer<br>Pardo Torre, J            |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE<br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |  | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |                                     |

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 20 20 4893

5 In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

14-04-2021

10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie  | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------|
| DE 102019200245 A1                                 | 16-07-2020                    | KEINE                              |                               |
| US 2013149767 A1                                   | 13-06-2013                    | CN 103146413 A<br>US 2013149767 A1 | 12-06-2013<br>13-06-2013      |

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente**

- WO 2007031668 A1 [0004]
- US 6306917 B1 [0004]
- US 8106102 B2 [0004]
- WO 2004096952 A1 [0004]