



Clarke, Modet & Co.

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 92397

29
26

SEÑORES
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
E. S. D.

SUPERINDUSTRIA Y COMERCIO
Radicacion : 00090145 00000002 Folios: 29
Fecha (AMD): 2001-02-22 16:58:34
Tramite : 002 PATENTES D 1 REGISTRO/ 329 COMPLEMEN
Dependencia: 2020 DIVISION DE NUEVAS CREACIONES

COD:01

REF: SOLICITUD N° 00090145
FECHA SOLICITUD: NOVIEMBRE 24, 2000
PATENTE: PROCEDIMIENTO PARA CONVERTIR GAS DE SÍNTESIS EN
HIDROCARBUROS SUPERIORES
SOLICITANTE: BP EXPLORATION OPERATING COMPANY LIMITED

ASUNTO: PRESENTACIÓN DE PRIORIDAD

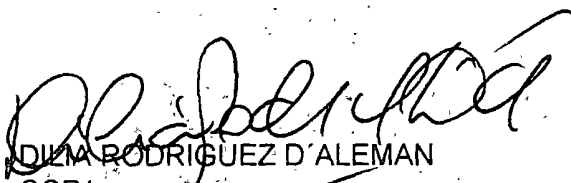
DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN, en mi condición de apoderada de la sociedad
solicitante, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar:

- Copia certificada de la prioridad de Gran Bretaña reivindicada N°
9928132.1 de Noviembre 26 de 1999.
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 3 meses que
exige el Convenio de París, toda vez que la solicitud fue radicada el 24 de
Noviembre de 2.000.

Ruego a usted continuar con el presente trámite.

Señor Jefe,


DILIA RODRIGUEZ D'ALEMAN
CCR/srr
P- 383

30
227

TRADUCCION OFICIAL No. 01/056 de un documento escrito en inglés, el cual para su identificación se sella con el sello del traductor al tiempo con la presente. Esta traducción ha sido preparada por Juan Pablo Piedrahita Aguilera, Traductor e Intérprete Oficial debidamente reconocido de conformidad con el Certificado de Idoneidad Profesional No. 0045 expedido por la Universidad Nacional de Colombia.

(Se traduce el formulario de solicitud de Patente a favor de la compañía BO AMOCO PLC, y el Certificado de la Oficina de Patentes de Inglaterra, escritos en inglés).

(Sello Pre-impreso) LA OFICINA DE PATENTES

Invierte en la Gente

LA OFICINA DE PATENTES
CONCEPT HOUSE
CARDIFF ROAD
NEW PORT
SOUTH WALES
NP10 8QQ

Yo, el suscrito, funcionario debidamente autorizado de acuerdo con la Secciones 74(1) y (4) de La Ley de Desregulación y Contratación de 1984, para firmar y expedir certificados a nombre del Contralor General, por el presente certifico que adjunta se encuentra una copia fiel de los documentos originalmente presentados en relación con la solicitud de patente identificada en ellos.

De acuerdo con las Normas de Patentes (Re-registro de Compañías) 1982, si una compañía nombrada en este certificado y en los documentos anexos se ha re-

01 / 056

34
28

registrado bajo la Ley de Compañías 1980 con el mismo nombre con el que fue registrada inmediatamente antes de el re-registro excepto para la sustitución o inclusión como, la última parte del nombre de las palabras "compañía pública limitada" o sus equivalentes en Gálico, las referencias al nombre de la compañía en este certificado y a los documentos anexos se deberán tratar como referencias al nombre con el cual está así re-registrada.

De acuerdo con las reglas, las palabras "compañía pública limitada" se pueden reemplazar por c.p.l., cpl, C.P.L., ó CPL (p.l.c., plc, P.L.C, o PLC).

El Re-registro bajo la Ley de Compañías no constituye un nuevo ente legal pero solamente obliga a la compañía para con ciertas reglas de ley adicionales para compañías.

Firmado, R. Mahoney

Fecha: Noviembre 20 de 2000.

(SELLO DE OBLEA EN RELIEVE Y CON CINTA DE LA OFICINA DE PATENTES)

Una Agencia Ejecutiva del Departamento de Comercio e Industria

LA OFICINA DE PATENTES

Formulario de Patentes 1/77

1/77

Ley de Patentes de 1977 (Regla 16)

(Sello a Tinta: La Oficina de Patentes K, Noviembre 26, 1999)

30NOV99 E495350-3 C03022

P01/7700 0.00-9928132.1

TRADUCCION OFICIAL No. 01/055
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

32
A 29

Solicitud de otorgamiento de una patente

La Oficina de Patentes

(Véanse las notas al respaldo de este formulario.

Cardiff Road, New Port

También puede obtener un folleto explicativo de la

Gwent NP9 1RH

Oficina de Patentes como ayuda para llenar el presente formulario).

1. Su Referencia: 9264 26 Nov. 1999

2. Número de Solicitud de la Patente: **9928132.1**

(La Oficina de Patentes llenará esta parte)

3. Nombre Completo, dirección y código postal de o de cada uno de los solicitantes *(Subrayar todos los apellidos):*

BP AMOCO PLC
BRITANNIC HOUSE
1 FINSBURY CIRCUS
LONDRES
EC2M 7BA

Número ADP de las Patentes *(si lo sabe):* 7788276001

Si el solicitante es una sociedad, dar el país/estado de su constitución:

Inglaterra, Reino Unido

4. Nombre de la Invención: PROCESO

5. Nombre de su Agente *(si lo tiene)*

COLLINS, Frances Mary

"Dirección para Notificación" en el Reino Unido, donde se debe enviar toda la correspondencia *(incluyendo el código postal)*

BP INTERNATIONAL LIMITED
PATENTS & AGREEMENTS
CHERTSET ROAD
SUNBURY-ON-THAMES
MIDDLESEX
TW16 7LN

Número ADP de las Patentes (*si lo sabe*): 7093438001

6. Si está declarando la prioridad de una o de más solicitudes de patente anteriores, diga el país y la fecha de presentación de la o de cada una de las solicitudes anteriores y (*si lo sabe*) el o cada uno de los números de solicitud.

País: (en blanco)

Número de Solicitud de la Prioridad (*si lo sabe*): (en blanco)

Fecha de Presentación (*Día/Mes/Año*): (en blanco)

7. Si esta solicitud se divide o de lo contrario se deriva de una solicitud anterior en el Reino Unido, diga el número y la fecha de presentación de la solicitud anterior.

Número de Solicitud Anterior: (en blanco)

Fecha de Presentación (*Día/Mes/Año*): (en blanco)

8. Se requiere de una declaración de invención y de derecho para otorgar una patente como soporte de la presente solicitud? SI

(Responda afirmativamente si:

a) cualquier solicitante nombrado en 3. no es inventor, o

b) existe un inventor quien no está nombrado como solicitante, o

34
631

c) cualquiera de los solicitantes nombrados es una sociedad:)

Vea nota (d)

Formulario de Patentes 1/77

Formulario de Patentes 1/77

9. Llene el número de páginas de cualquiera de los siguientes asuntos que está presentando con este formulario. No cuente las copias del mismo documento.

Hojas a continuación de este formulario: (en blanco)

Descripción: 10

Reivindicaciones: -

Resumen: -

Dibujo(s): 1 +1

10. Si está también presentando cualquiera de los siguientes, declare cuántos al frente de cada ítem.

- Documentos de prioridad: (en blanco)
- Traducciones de documentos de prioridad: (en blanco)
- Declaración de Invención y derecho de otorgar una patente (*Formulario de Patentes 7/77*): (en blanco)
- Solicitud de Examen Preliminar y Búsqueda (*Formulario de Patentes 9/77*): X
- Solicitud de Examen de Fondo (*Formulario de Patentes 10/77*): (en blanco)

25
32

- Cualesquiera otros documentos (*Favor especificar*): (en blanco)

11. Yo/nosotros solicito (amos) el otorgamiento de la patente con base en esta solicitud. (Firmado) F. M. COLLINS, Fecha 26 Noviembre 1999

12. Nombre y número telefónico de la persona a contactar durante el día en el Reino Unido: COLLINS, Frances Mary 01932 763206

Advertencia

Después de que se ha presentado la solicitud para una patente, el Contralor de la Oficina de Patentes decidirá si la publicación o la comunicación de la invención debería prohibirse o restringirse bajo la Sección 22 de la Ley de Patentes 1977. Usted será informado si es necesario prohibir o restringir su invención de esta manera. Adicionalmente, si usted vive en el Reino Unido, la Sección 23 de la Ley de Patentes 1977 no le permite solicitar una patente en el extranjero sin antes obtener permiso escrito de la Oficina de Patentes a menos de que una solicitud haya sido presentada con por lo menos 6 semanas de anterioridad en el Reino Unido para una patente para el mismo invento y no ha habido aviso prohibiendo su publicación o su comunicación, o dicho aviso ha sido revocado.

Notas

- a) *Si necesita ayuda para llenar este formulario o tiene alguna pregunta, favor contactar la Oficina de Patentes en 0645 500505.*
- b) *Escriba sus respuestas en mayúsculas usando tinta negra o máquina de escribir.*
- c) *Si no hay suficiente espacio para todos los detalles en cualquier parte de*

25
633

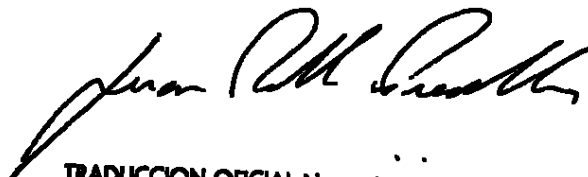
este formulario, por favor continúe en una hoja de papel aparte y escriba "véase hoja de continuación" en la(s) parte(s) relevante(s). Cualquier hoja de continuación se debe anexar a este formulario.

- d) Si ha respondido afirmativamente, se deberá presentar el formulario de Patentes 7/77.*
- e) Una vez completado el formulario, tiene que acordarse de firmarlo y fecharlo.*
- f) Para detalles de la tarifa y formas de pago, favor dirigirse a la Oficina de Patentes.*

Forma de Patentes 1/77

ES TRADUCCION FIEL Y COMPLETA de la cual se deja copia en los archivos de esta oficina para su confrontación y a la cual me remito.

Bogotá, Febrero 18, 2001.


TRADUCCION OFICIAL No.
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

37
634

PROCESO

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) a productos hidrocarbonados líquidos en presencia de un catalizador Fischer-Tropsch.

En la reacción Fischer-Tropsch, se hace reaccionar una mezcla gaseosa de monóxido de carbono e hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo para proporcionar una mezcla hidrocarbonada que tiene una distribución de peso molecular relativamente amplia. Este producto consiste predominantemente en hidrocarburos saturados de cadena lineal que habitualmente presentan una longitud de cadena mayor de 5 átomos de carbono. La reacción es altamente exotérmica y, por tanto, la disipación del calor es una de las principales limitaciones de todos los procesos Fischer-Tropsch. Esta circunstancia ha hecho que los procesos comerciales se dirijan desde la operación en lecho fijo hacia los sistemas en suspensión espesa. Tales sistemas de suspensión espesa utilizan una suspensión de partículas catalíticas en un medio líquido, permitiendo con ello que tanto el control de la temperatura en la totalidad como el control de la temperatura local (en proximidad a las partículas catalíticas individuales) se mejore de manera importante en comparación con la operación en lecho fijo.

Se conocen procesos Fischer-Tropsch que utilizan columnas de burbujas en suspensión en donde el catalizador se encuentra principalmente distribuido y suspendido en la suspensión por la energía impartida por el gas de síntesis que asciende desde el medio de distribución de gas en el fondo de la columna de burbujas en suspensión, como se describe, por ejemplo, en US 5.252.613.

El proceso Fischer-Tropsch puede ser realizado también pasando una corriente del medio líquido a través de un lecho de catalizador para soportar y dispersar el catalizador, como ha sido descrito en US 5.776.988. En esta técnica, el catalizador se dispersa más uniformemente por todo el medio líquido permitiendo la consecución de mejoras en la capacidad de operación y de producción del proceso.

Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de lograr otras mejoras en el modo de operación de un proceso Fischer-Tropsch.

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la conversión de reactantes gaseosos a productos hidrocarbonados líquidos poniendo en contacto los reactantes gaseosos, a una temperatura y presión elevadas, con una suspensión de catalizador en un medio líquido, en un sistema que comprende una zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante y una zona de post-mezcla, caracterizado porque comprende:

- a) pasar la suspensión de catalizador en el medio líquido a través de la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante en donde la suspensión se mezcla con una corriente reactante gaseosa que incluye los reactantes gaseosos y en donde al menos una porción de los reactantes gaseosos se convierten a productos hidrocarbonados líquidos;
- b) descargar los reactantes gaseosos sin convertir y una suspensión de catalizador en el medio líquido y los productos hidrocarbonados líquidos de la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante a la zona de post-mezcla en donde al menos una porción de los reactantes gaseosos sin convertir se convierten a productos hidrocarbonados líquidos;
- c) separar una corriente gaseosa que comprende reactantes gaseosos sin convertir de la suspensión de catalizador en el medio líquido y de los productos hidrocarbonados líquidos en la zona de post-mezcla;
- d) reciclar la corriente gaseosa separada a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante; y
- e) reciclar al menos una porción de la suspensión de catalizador en el medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos desde la zona de post-mezcla a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante.

-4-

Las ventajas del procedimiento de la presente invención con respecto a los procesos Fischer-Tropsch convencionales incluyen una transferencia de masa mejorada en la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante lo cual mejora el contacto entre los reactantes gaseosos, el medio líquido y el catalizador sólido y, por tanto promueve la conversión catalítica de los reactantes gaseosos a productos hidrocarbonados líquidos.

Con preferencia, los reactantes gaseosos comprenden una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis). Preferentemente, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis de 2:1 en volumen.

Con preferencia, los productos hidrocarbonados líquidos comprenden una mezcla de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena mayor de 5 átomos de carbono. Adecuadamente, los productos hidrocarbonados líquidos comprenden una mezcla de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de 5 a 90 átomos de carbono aproximadamente. Preferentemente, una cantidad principal, por ejemplo, mayor del 60% en peso, de los hidrocarburos, tienen longitudes de cadena de 5 a 30 átomos de carbono.

Adecuadamente, el medio líquido comprende uno o más de los productos hidrocarbonados líquidos, lo cual presenta la ventaja de que no existe necesidad de separar los productos hidrocarbonados líquidos del medio líquido.

La zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante puede constituir parte del sistema dentro o fuera de la zona de post-mezcla. El sistema puede comprender una pluralidad de zonas de mezcla a elevado esfuerzo cortante, por ejemplo, de 2 a 5 zonas de mezcla a elevado esfuerzo cortante. Con preferencia, las zonas de mezcla a elevado esfuerzo cortante descargan en una sola zona de post-mezcla, lo cual tiene la ventaja de reducir de manera importante el tamaño de una planta Fischer-Tropsch comercial.

Adecuadamente, los esfuerzos cortantes ejercidos sobre la suspensión en la zona o zonas de mezcla a elevado esfuerzo cortante son suficientemente altos para que la corriente reactante gaseosa se rompa en burbujas gaseosas que tienen diámetros del orden de 30 μ a 10 mm, con preferencia de 30 μ

a 3.000 μ , más preferentemente de 30 μ a 300 μ .

La zona o zonas de mezcla a elevado esfuerzo cortante pueden comprender cualquier dispositivo adecuado para la mezcla o dispersión intensiva de una corriente gaseosa en una suspensión de sólidos en un medio líquido, por ejemplo, un dispositivo de rotor-estator o una tobera inyectora-mezcladora.

Habitualmente, la caída de presión de la suspensión por la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante es del orden de 1 a 6 bares, con preferencia de 2 a 5 bares y más preferentemente de 3 a 4 bares.

La tobera o toberas inyectoras-mezcladoras pueden ser construidas convenientemente como tubos venturi (véase "Chemical Engineers' Handbook" de J.H. Perry, 3ª edición (1953), p. 1285, Fig 61), preferentemente un mezclador inyector (véase "Chemical Engineers' Handbook" de J.H. Perry, 3ª edición (1953), p 1203, Fig 2 y "Chemical Engineers' Handbook" de R.H. Perry y C.H. Chilton 5ª edición (1973) p 6-15, Fig 6-31) o más preferentemente como un eyector de chorro de líquido (véase "Unit Operations" de G.G. Brown et al., 4ª edición (1953), p. 194, Fig. 210). Alternativamente, la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras se pueden construir como toberas de "chorro de gas" en donde se emplea la expansión de un gas para accionar la tobera. La suspensión de catalizador se alimenta a la tobera de "chorro de gas" a una presión que permite que la suspensión pase a través de la tobera al tiempo que la corriente reactante gaseosa se alimenta a la tobera inyectora-mezcladora a una presión suficientemente alta para conseguir una mezcla a elevado esfuerzo cortante dentro de la tobera.

Por razones prácticas, la zona de post-mezcla puede no estar totalmente llena con suspensión durante el procedimiento de la presente invención, de manera que por encima de un cierto nivel de suspensión, está presente una caperuza de gas que contiene reactantes gaseosos sin convertir en la parte superior de la zona de post-mezcla. Adecuadamente, el volumen de la caperuza de gas no es mayor de 40%, con preferencia no es mayor de 30% del volumen de la zona de post-mezcla.

La zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante puede descargar en

At
1738

-6-

la zona de post-mezcla por encima o por debajo del nivel de suspensión en la zona de post-mezcla.

Queda contemplado que la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante puede descargar directa o indirectamente en la zona de post-mezcla.

La corriente gaseosa de reciclo que se extrae de la zona de post-mezcla puede ser enfriada antes de reciclarse a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante, por ejemplo, pasando la corriente gaseosa de reciclo a través de un intercambiador de calor, para facilitar la separación del calor exotérmico de reacción del sistema. Cuando la corriente gaseosa de reciclo se enfría por debajo de su punto de rocío cualquier agua subproducto se separará por condensación de la corriente gaseosa de reciclo y se separa preferentemente del sistema empleando un medio de separación adecuado, por ejemplo, el intercambiador de calor se puede equipar con una trampa de agua. Se pueden alimentar reactantes gaseosos nuevos a la corriente gaseosa de reciclo, aguas arriba o aguas abajo del intercambiador de calor. Cuando los reactantes gaseosos nuevos no han sido enfriados previamente, es preferible que los reactantes gaseosos nuevos se alimenten a la corriente gaseosa de reciclo aguas arriba del intercambiador de calor.

Preferentemente, se toma una corriente de purga de la corriente gaseosa de reciclo para evitar la acumulación de subproductos gaseosos, por ejemplo, metano, en el sistema. Si se desea, cualesquiera productos intermedios gaseosos (hidrocarburos gaseosos que tienen 2 ó 3 átomos de carbono) pueden ser separados de la corriente de purga. Preferentemente, dichos productos intermedios gaseosos son reciclados al sistema en donde pueden ser convertidos a productos hidrocarbonados líquidos.

Con preferencia, la suspensión que se descarga en la zona de post-mezcla puede ser enfriada, dentro o fuera de la zona de post-mezcla, antes de reciclarse al menos en parte a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante. La suspensión puede ser enfriada dentro de la zona de post-mezcla usando un intercambiador de calor, por ejemplo, tubos de transferencia de calor, situados por debajo del nivel de suspensión en la zona de post-mezcla. La suspensión puede ser

enfriada fuera de la zona de post-mezcla pasándola a través de un intercambiador de calor.

Con preferencia, se puede introducir una corriente que comprende hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición (por ejemplo, pentanos, hexanos o hexenos) en la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante o en la zona de post-mezcla. Sin que ello suponga una limitación a ninguna teoría en particular, se cree que la vaporización del hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición en la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante facilita y mejora la mezcla de los reactantes gaseosos, medio líquido y catalizador sólido, aumentando con ello la conversión de los reactantes gaseosos a productos hidrocarbonados líquidos. Además, la vaporización del hidrocarburo o hidrocarburos facilitará también la separación de parte del calor exotérmico de reacción, permitiendo con ello un mayor control sobre las selectividades de productos y la reducción al mínimo de la producción de subproductos gaseosos, por ejemplo, metano. Para evitar dudas, queda contemplado que el hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición pueden ser vaporizados tanto en la zona de post-mezcla como en la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante.

La caperuza de gas en la zona de post-mezcla puede contener hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición y productos hidrocarbonados líquidos vaporizados de bajo punto de ebullición, además de reactantes gaseosos sin convertir. Como se ha indicado anteriormente, la corriente gaseosa de reciclo puede ser enfriada antes de reciclarse a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante. Cualquier hidrocarburo o hidrocarburos vaporizados de bajo punto de ebullición y cualesquiera productos hidrocarbonados líquidos vaporizados de bajo punto de ebullición, pueden condensarse junto con cualquier agua subproducto, tras el enfriamiento de la corriente gaseosa de reciclo a una temperatura por debajo de su punto de rocío. Con preferencia, los líquidos condensados son separados de los reactantes gaseosos sin convertir. El agua subproducto puede ser separada entonces de los líquidos condensados usando un medio de separación adecuado, tal como un decantador. El resto de los líquidos

42
15
40

-8-

condensados pueden ser entonces reciclados a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante o a la zona de post-mezcla. Alternativamente, la zona de post-mezcla puede estar equipada con un condensador o enfriador de cabeza para disipar el calor de los gases en la caperuza de gas. Cuando la zona de post-mezcla está equipada con un condensador o enfriador de cabeza, la corriente gaseosa que se recicla a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante puede ser extraída del condensador o enfriador de cabeza (es decir, se extrae de forma indirecta de la zona de post-mezcla) en cuyo caso no existe necesidad de enfriar adicionalmente la corriente gaseosa de reciclo. Cualesquiera productos hidrocarbonados líquidos de bajo punto de ebullición e hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición que se condensan en el condensador o enfriador, pueden ser recogidos y reciclados a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante o a la zona de post-mezcla (después de haber separado cualquier agua subproducto).

El catalizador que puede ser usado en el procedimiento de la presente invención es cualquier catalizador conocido por ser activo en la síntesis Fischer-Tropsch. Por ejemplo, catalizadores Fischer-Tropsch conocidos son los metales del Grupo VIII tanto soportados como sin soportar. Entre estos, se prefieren hierro, cobalto y rutenio, en particular hierro y cobalto, más particularmente cobalto.

Un catalizador preferido está soportado sobre un óxido inorgánico refractario. Soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, óxidos del Grupo IVB, titania (principalmente en la forma rutilo) y más preferentemente óxido de zinc. Los soportes tienen en general un área superficial menor de alrededor de 100 m²/g, preferentemente menor de 50 m²/g, más preferentemente menor de 25 m²/g, por ejemplo, alrededor de 5 m²/g.

El metal catalítico está presente en cantidades catalíticamente activas, normalmente de alrededor de 1-100% en peso, alcanzándose el límite superior en el caso de los catalizadores a base de hierro, con preferencia 2-40% en peso. Se pueden añadir promotores al catalizador los cuales son ya bien conocidos en la técnica de los catalizadores Fischer-Tropsch. Los promotores pueden incluir

16 41

-9-

rutenio, platino o paladio (cuando no es el metal catalítico principal), renio, hafnio, cerio, lantano y zirconio, y normalmente están presentes en cantidades menores a las del metal catalítico principal (excepto en el caso del rutenio el cual puede estar presente en cantidades co-iguales), pero la relación promotor:metal deberá ser de por lo menos 1:10. Los promotores preferidos son renio y hafnio.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención es que la mezcla intensiva de la corriente reactante gaseosa y de la suspensión de catalizador en la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante permite utilizar tamaños de partículas catalíticas más pequeños en comparación con un proceso en suspensión convencional. De este modo, el catalizador puede tener un tamaño de partícula menor de 50 micrómetros, con preferencia menor de 40 micrómetros, por ejemplo, del orden de 5 a 30 micrómetros. Por el contrario, un proceso en suspensión convencional utilizará habitualmente un catalizador que tiene un tamaño de partícula mayor de 40 micrómetros. Las ventajas derivadas del uso de tamaños más pequeños de las partículas de catalizador incluyen la reducción de la selectividad del procedimiento de la presente invención a metano (un subproducto gaseoso) y también la reducción de la formación de productos hidrocarbonados más pesados.

Con preferencia, la suspensión de catalizador descargada en la zona de post-mezcla comprende menos de 40% en peso de partículas catalíticas, más preferentemente de 10 a 30% en peso de partículas catalíticas y más particularmente de 10 a 20% en peso de partículas catalíticas.

En una modalidad preferida, el procedimiento se lleva a cabo usando una tobera inyectora-mezcladora. Así, la suspensión que es descargada por la tobera a la zona de post-mezcla es al menos en parte reciclada a la tobera inyectora-mezcladora, por ejemplo, por vía de una bomba de suspensión. La tobera inyectora-mezcladora puede vaciar en la corriente reactante gaseosa a través de por lo menos una abertura en su pared lateral (una tobera venturi). Alternativamente, como se ha descrito anteriormente, la corriente reactante gaseosa puede ser suministrada a elevada presión a la tobera inyectora-mezcladora a través de por lo menos una abertura en su pared lateral (una tobera de chorro de

17/12/15

-10-

gas). Se ha comprobado que en la tobera inyectora-mezcladora se puede conseguir un mezclado intensivo de la corriente reactante gaseosa, medio líquido y catalizador sólido, conduciendo ello a elevadas conversiones de reactantes gaseosos a productos hidrocarbonados líquidos. Las ventajas derivadas del uso de una tobera de chorro de gas incluyen un menor trabajo en la bomba de suspensión y, por tanto, una menor atrición del catalizador..

En una sola zona de post-mezcla pueden descargar mas de una tobera inyectora-mezcladora, por ejemplo, de 2 a 5 toberas inyectoras-mezcladoras.

Adecuadamente, la zona de post-mezcla comprende un recipiente y la tobera inyectora-mezcladora puede estar situada en cualquier posición en las paredes del recipiente (por ejemplo, en las paredes superior, inferior o laterales del recipiente). Preferentemente, el recipiente de la zona de post-mezcla puede ser un tanque reactor o un conducto de circuito tubular.

Cuando el recipiente de la zona de post-mezcla es un tanque reactor, la suspensión se extrae del tanque reactor y al menos en parte es reciclada a la tobera inyectora-mezcladora. Se puede conseguir una mezcla muy buena cuando la tobera inyectora-mezcladora está situada en la parte superior del tanque reactor y cuando la suspensión se separa del tanque reactor por su parte inferior. Por tanto, el tanque reactor está provisto preferentemente en su parte superior de una tobera inyectora-mezcladora y la suspensión de catalizador en el medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos se extraen preferentemente de la parte inferior del tanque reactor. La suspensión es al menos en parte reciclada por vía de un conducto de circuito a la parte superior de la tobera inyectora-mezcladora a través de la cual se inyecta entonces en la parte superior del tanque reactor, siendo aspirada la corriente reactante gaseosa a través de una o más aberturas en la pared lateral de la tobera inyectora-mezcladora. Con preferencia, un intercambiador de calor está situado en el conducto de circuito para disipar el calor de reacción.

Cuando el recipiente de la zona de post-mezcla es un conducto de

-11-

circuito tubular, la tobera inyectora-mezcladora puede descargar en un extremo del conducto de circuito tubular, mientras que la suspensión se recicla a la tobera inyectora-mezcladora a través del otro extremo del conducto de circuito tubular. La suspensión se recicla a la tobera inyectora-mezcladora, por ejemplo, por medio de una bomba o propulsor situado en el conducto de circuito tubular. Puede disponerse una serie de toberas inyectoras-mezcladoras alrededor del conducto de circuito tubular. En esta disposición, cada tobera inyectora-mezcladora descarga en una sección del conducto de circuito tubular, cuya sección recicla la suspensión a la siguiente tobera inyectora-mezcladora del circuito, por ejemplo, por medio de una bomba o propulsor situado en la sección del conducto de circuito tubular. Puede estar dispuesto un intercambiador de calor a lo largo de prácticamente toda la longitud del conducto de circuito tubular o prácticamente a lo largo de la longitud de cada sección del conducto de circuito tubular, proporcionando con ello un control de la temperatura. Cuando el recipiente de la zona de post-mezcla comprende un conducto de circuito tubular, queda contemplado que la mezcla de la corriente gaseosa y de la suspensión de catalizador puede ser tan eficiente que no existe necesidad de disponer de una caperuza de gas.

Cuando el recipiente de la zona de post-mezcla tiene una caperuza de gas, convenientemente una corriente gaseosa que comprende reactantes gaseosos sin convertir se extrae a través de la pared del recipiente a partir de la caperuza de gas y se recicla a la abertura o aberturas de la pared lateral de la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras y a la corriente gaseosa de reciclo se añade alimentación nueva que comprende reactantes gaseosos. Con preferencia, la corriente gaseosa alimentada a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante comprende de 5 a 50% en volumen de alimentación nueva.

Como se ha citado anteriormente, otra ventaja de reciclar los reactantes gaseosos desde la caperuza de gas a la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras es que, de esta manera, la temperatura del recipiente puede ser controlada convenientemente por enfriamiento de la corriente gaseosa de reciclo en un intercambiador de calor fuera de la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante

44
1944

-12-

y del recipiente de la zona de post-mezcla.

El control puede ser mejorado aún más en el caso de que la alimentación nueva que comprende reactantes gaseosos se añada a la corriente gaseosa de reciclo antes de enfriarla (aguas arriba del intercambiador de calor) o de pre-enfriarla.

Como se ha indicado, la temperatura en la tobera o toberas mezcladoras puede controlarse también por enfriamiento de la corriente de suspensión de reciclo.

La presente invención puede ser llevada a cabo de forma discontinua o continua, prefiriéndose esta última.

En un procedimiento continuo, parte de la suspensión de catalizador en el medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos se separa de forma continua del sistema y se pasa a un medio de separación adecuado, en donde el medio líquido y los productos hidrocarbonados líquidos se separan del catalizador. Ejemplos de medios de separación adecuados incluyen hidrociclones, filtros, separadores por gravedad y separadores magnéticos. Alternativamente, el medio líquido y los productos hidrocarbonados líquidos se pueden separar del catalizador por destilación. Los líquidos separados son pasados entonces a una etapa de purificación del producto en donde el agua subproducto y el medio líquido se separan de los productos hidrocarbonados líquidos. Como se ha indicado anteriormente, la etapa de purificación puede simplificarse mediante el uso de un producto hidrocarbonado líquido como el medio líquido. El catalizador es reciclado como una suspensión concentrada a la zona de post-mezcla. Se puede añadir catalizador nuevo bien a la suspensión reciclada o bien directamente a la zona de post-mezcla.

Con el fin de evitar la acumulación de agua subproducto en el sistema es preferible que al menos una porción del agua subproducto se separe de la suspensión que es reciclada a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante (de aquí en adelante la corriente de suspensión de reciclo). Esto se puede conseguir tomando una corriente lateral de la corriente de suspensión de reciclo aguas abajo

48
20
45

-13-

del intercambiador de calor. Los componentes líquidos de la corriente lateral son separados del catalizador (como se ha descrito anteriormente) y el agua subproducto se separa de los líquidos separados (también como se ha descrito anteriormente) antes de reciclar los restantes componentes líquidos separados de nuevo a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante. El catalizador separado puede ser reciclado a la zona de post-mezcla como una suspensión concentrada.

Queda contemplado que la separación del agua subproducto del sistema se puede incorporar en la etapa de separación de producto, mediante el reciclo de una porción de los líquidos separados, de los cuales se ha separado el agua, de nuevo a la zona de mezcla a elevado esfuerzo cortante.

El procedimiento de la invención se efectúa preferentemente a una temperatura de 180-280°C, más preferentemente de 190-240°C.

El procedimiento de la invención se efectúa preferentemente a una presión de 5-50 bares, más preferentemente 15-35 bares, en general del 20-30 bares.

La invención será ilustrada ahora con ayuda de una Figura.

Una suspensión de un catalizador en un medio líquido se recicla a una tobera inyectora-mezcladora (1) por vía de la línea (2). A través de una o más aberturas en la pared lateral de la tobera inyectora-mezcladora (1), la suspensión se vacía en una corriente reactante gaseosa que comprende monóxido de carbono e hidrógeno, la cual se introduce en la tobera inyectora-mezcladora (1) por vía de la línea (3). Se introducen reactantes gaseosos nuevos por la línea (4) en la línea (3) a través de la cual los reactantes gaseosos sin convertir son reciclados desde una caperuza de gas (5) que está presente en la parte superior de un recipiente (6) cuya parte inferior contiene una suspensión (7) del catalizador en una mezcla del medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos. La línea de trazos (8) en la Figura representa el nivel superior de la suspensión (7) en el recipiente (6).

Por medio del enfriamiento en el intercambiador de calor (9), la mezcla gaseosa que pasa a través de la línea (3) se mantiene en la temperatura operativa correcta. Adecuadamente, el intercambiador de calor (9) es un

condensador que tiene una trampa de agua para separar el agua subproducto del sistema. Se toma una corriente de purga (10) de la línea (3) para evitar la acumulación de subproductos gaseosos en la caperuza de gas (5). Opcionalmente, se dispone un intercambiador de calor (11), por ejemplo, tubos de enfriamiento, por debajo del nivel de la suspensión (7) en el recipiente (6) para disipar la disipación del calor exotérmico de la reacción.

Opcionalmente, se puede introducir una corriente del líquido o líquidos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición (disolvente de bajo punto de ebullición) en la tobera inyectora-mezcladora (1) por vía de la línea (12) o, alternativamente, se puede introducir al recipiente (6) por vía de la línea (13). Cuando se introduce en el sistema el líquido o líquidos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición, estos se pueden condensar en el intercambiador de calor (9). El líquido o líquidos hidrocarbonados condensados de bajo punto de ebullición pueden ser separados del agua subproducto condensada en un decantador (no ilustrado). El líquido o líquidos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición, separados, pueden ser entonces reciclados al sistema.

Por medio de una abertura de salida inferior de la tobera inyectora-mezcladora (1), la mezcla de catalizador, medio líquido, productos hidrocarbonados líquidos y reactantes gaseosos sin convertir pasan al recipiente (6) por debajo del nivel (8) de la suspensión (7). Los reactantes gaseosos sin convertir se separan entonces en la caperuza de gas (5).

Por vía de la línea (14), la suspensión (7) se extrae de la parte inferior del recipiente (6) y al menos una porción de la suspensión se recicla a la tobera inyectora-mezcladora (1) por medio de la bomba (15) y la línea (2). Por medio del enfriamiento en el intercambiador de calor (16), la suspensión reciclada en la línea (2) se mantiene a la temperatura operativa correcta.

Por medio de la línea (17), se extrae del sistema una porción de la suspensión (7). A través de un medio de separación adecuado (18), por ejemplo, un hidrociclón, un filtro, un separador por gravedad o un separador magnético o, alternativamente, por destilación, el medio líquido y los productos hidrocarbonados

50
247

-15-

líquidos pueden ser separados del catalizador suspendido. El catalizador separado puede ser retornado al recipiente (6) como una suspensión por medio de la bomba de suspensión (19) y línea (20). El medio líquido y los productos hidrocarbonados líquidos separados pueden ser pasados desde el medio de separación (18) a una zona de purificación (no ilustrada).

Una porción de la suspensión puede ser extraída de la línea (2) y se puede pasar por la línea (21) hacia un medio de separación (22) en donde los componentes líquidos de la suspensión se separan del catalizador (por ejemplo, como se ha descrito anteriormente). Los líquidos separados son pasados entonces por la línea (23) hacia el decantador (24) en donde el agua subproducto se separa del sistema por la línea (25). Los líquidos restantes son reintroducidos entonces en la línea (2) por vía de la línea (26). El catalizador separado, del decantador (24), se introduce como una suspensión en la línea (20) por medio de la línea (27).



M. 383

Co-51



INVENTOR IN PEOPLE

73
48

The Patent Office
Concept House
Cardiff Road
Newport
South Wales
NP10 8QQ

I, the undersigned, being an officer duly authorised in accordance with Section 74(1) and (4) of the Deregulation & Contracting Out Act 1994, to sign and issue certificates on behalf of the Comptroller-General, hereby certify that annexed hereto is a true copy of the documents as originally filed in connection with the patent application identified therein.

In accordance with the Patents (Companies Re-registration) Rules 1982, if a company named in this certificate and any accompanying documents has re-registered under the Companies Act 1980 with the same name as that with which it was registered immediately before re-registration save for the substitution as, or inclusion as, the last part of the name of the words "public limited company" or their equivalents in Welsh, references to the name of the company in this certificate and any accompanying documents shall be treated as references to the name with which it is so re-registered.

In accordance with the rules, the words "public limited company" may be replaced by p.l.c., plc, P.L.C. or PLC.

Re-registration under the Companies Act does not constitute a new legal entity but merely subjects the company to certain additional company law rules.

Signed

Dated

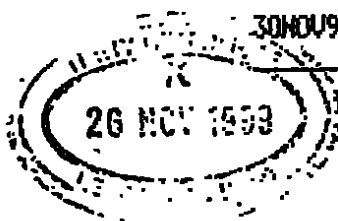
20 SEP 2000

TRADUCCION OFICIAL No. 01 / 056
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

An Executive Agency of the Department of Trade and Industry

Request for grant of a patent

(See the notes on the back of this form. You can also get an explanatory leaflet from the Patent Office to help you fill in this form)



30NOV99 E495350-3 C03022
P01/7700 0.00-9928132.1

The Patent Office

Cardiff Road
Newport
Gwent NP9 1RH

1. Your reference

9264
26 NOV 1999

9928132.1

2. Patent application number

(The Patent Office will fill in this part)

3. Full name, address and postcode of the or of each applicant (underline all surnames)

BP AMOCO PLC
BRITANNIC HOUSE
1 FINSBURY CIRCUS
LONDON
EC2M 7BA

Patents ADP number (if you know it)

7788276001

If the applicant is a corporate body, give the country/state of its incorporation

ENGLAND, UNITED KINGDOM

4. Title of the invention

PROCESS

5. Name of your agent (if you have one)

COLLINS, Frances Mary

"Address for service" in the United Kingdom to which all correspondence should be sent (including the postcode)

BP INTERNATIONAL LIMITED
PATENTS & AGREEMENTS
CHERTSEY ROAD
SUNBURY-ON-THAMES
MIDDLESEX
TW16 7LN

7093438001

Patents ADP number (if you know it)

6. If you are declaring priority from one or more earlier patent applications, give the country and the date of filing of the or of each of these earlier applications and (if you know it) the or each application number

Country

Priority application number
(if you know it)

Date of filing
(day / month / year)

7. If this application is divided or otherwise derived from an earlier UK application, give the number and the filing date of the earlier application

Number of earlier application

Date of filing
(day / month / year)

8. Is a statement of inventorship and of right to grant of a patent required in support of this request? (Answer 'Yes' if:

- a) any applicant named in part 3 is not an inventor, or
- b) there is an inventor who is not named as an applicant, or
- c) any named applicant is a corporate body.

See note (d))

0.1 / 056
TRADUCCION OFICIAL
JUAN PABLO MEJIA AGUILERA
TRADUCCION OFICIAL
C IDONIZ 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Patents Form 1/77

9. Enter the number of sheets for any of the following items you are filing with this form. Do not count copies of the same document

Continuation sheets of this form

Description 10

Claim(s) -

Abstract -

Drawing(s) 1

10. If you are also filing any of the following, state how many against each item.

Priority documents

Translations of priority documents

Statement of inventorship and right to grant of a patent (Patents Form 7/77)

Request for preliminary examination and search (Patents Form 9/77)

Request for substantive examination (Patents Form 10/77)

Any other documents (please specify)

TRADUCCION OFICIAL No. 017056
JUAN PABLO PIEDRAHITA AGUILERA
TRADUCTOR E INTERPRETE OFICIAL
C. IDONEIDAD 045
UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

11. I/We request the grant of a patent on the basis of this application.

Signature F.M. Collis
COLLINS, Frances Mary

Date 26.11.99

12. Name and daytime telephone number of person to contact in the United Kingdom 01932 763206

Warning

After an application for a patent has been filed, the Comptroller of the Patent Office will consider whether publication or communication of the invention should be prohibited or restricted under Section 22 of the Patents Act 1977. You will be informed if it is necessary to prohibit or restrict your invention in this way. Furthermore, if you live in the United Kingdom, Section 23 of the Patents Act 1977 stops you from applying for a patent abroad without first getting written permission from the Patent Office unless an application has been filed at least 6 weeks beforehand in the United Kingdom for a patent for the same invention and either no direction prohibiting publication or communication has been given, or any such direction has been revoked.

Notes

- If you need help to fill in this form or you have any questions, please contact the Patent Office on 0645 500505.
- Write your answers in capital letters using black ink or you may type them.
- If there is not enough space for all the relevant details on any part of this form, please continue on a separate sheet of paper and write "see continuation sheet" in the relevant part(s). Any continuation sheet should be attached to this form.
- If you have answered 'Yes' Patents Form 7/77 will need to be filed.
- Once you have filled in the form you must remember to sign and date it.
- For details of the fee and ways to pay please contact the Patent Office.

Patents Form 1/77

58
2050

PROCESS

The present invention relates to a process for the conversion of carbon monoxide and hydrogen (synthesis gas) to liquid hydrocarbon products in the presence of a Fischer-Tropsch catalyst.

In the Fischer-Tropsch reaction a gaseous mixture of carbon monoxide and hydrogen is reacted in the presence of a heterogeneous catalyst to give a hydrocarbon mixture having a relatively broad molecular weight distribution. This product is predominantly straight chain, saturated hydrocarbons which typically have a chain length of more than 5 carbon atoms. The reaction is highly exothermic and therefore heat removal is one of the primary constraints of all Fischer-Tropsch processes. This has directed commercial processes away from fixed bed operation to slurry systems. Such slurry systems employ a suspension of catalyst particles in a liquid medium thereby allowing both the gross temperature control and the local temperature control (in the vicinity of individual catalyst particles) to be significantly improved compared with fixed bed operation.

Fischer-Tropsch processes are known which employ slurry bubble columns in which the catalyst is primarily distributed and suspended in the slurry by the energy imparted from the synthesis gas rising from the gas distribution means at the bottom of the slurry bubble column as described in, for example, US 5,252,613.

The Fischer-Tropsch process may also be operated by passing a stream of the liquid medium through a catalyst bed to support and disperse the catalyst, as described in US 5,776,988. In this approach the catalyst is more uniformly dispersed throughout the liquid medium allowing improvements in the operability and productivity of the process

to be obtained.

However, there remains the need for further improvements in the mode of operation of a Fischer-Tropsch process.

The present invention relates to a process for the conversion of gaseous reactants to liquid hydrocarbon products by contacting the gaseous reactants at an elevated temperature and pressure with a suspension of catalyst in a liquid medium, in a system comprising a high shear mixing zone and a post mixing zone wherein the process comprises:

- a) passing the suspension of catalyst in the liquid medium through the high shear mixing zone where the suspension is mixed with a gaseous reactant stream comprising the gaseous reactants and at least a portion of the gaseous reactants are converted to liquid hydrocarbon products;
- b) discharging unconverted gaseous reactants and a suspension of catalyst in the liquid medium and liquid hydrocarbon products from the high shear mixing zone into the post mixing zone where at least a portion of the unconverted gaseous reactants are converted to liquid hydrocarbon products;
- c) separating a gaseous stream comprising unconverted gaseous reactants from the suspension of catalyst in the liquid medium and liquid hydrocarbon products in the post mixing zone;
- d) recycling the separated gaseous stream to the high shear mixing zone; and
- e) recycling at least a portion of the suspension of catalyst in the liquid medium and liquid hydrocarbon products from the post mixing zone to the high shear mixing zone.

Advantages of the process of the present invention over conventional Fischer-Tropsch processes include enhanced mass transfer in the high shear mixing zone which improves the contact between the gaseous reactants, liquid medium and solid catalyst and hence promotes the catalytic conversion of the gaseous reactants to liquid hydrocarbon products.

Preferably, the gaseous reactants comprise a mixture of carbon monoxide and hydrogen (syn gas). Preferably, the ratio of hydrogen to carbon monoxide is 2:1 by volume.

Preferably, the liquid hydrocarbon products comprise a mixture of hydrocarbons having a chain length of greater than 5 carbon atoms. Suitably, the liquid hydrocarbon

26 51

products comprise a mixture of hydrocarbons having chain lengths of from 5 to about 90 carbon atoms. Preferably, a major amount, for example, greater than 60% by weight, of the hydrocarbons have chain lengths of from 5 to 30 carbon atoms.

Suitably, the liquid medium comprises one or more of the liquid hydrocarbon products which has the advantage that there is no requirement to separate the liquid hydrocarbon products from the liquid medium.

The high shear mixing zone may be part of the system inside or outside the post mixing zone. The system may comprise a plurality of high shear mixing zones, for example, 2 to 5 high shear mixing zones. Preferably, the high shear mixing zones discharge into a single post mixing zone which has the advantage of significantly reducing the size of a commercial Fischer-Tropsch plant.

Suitably, the shear forces exerted on the suspension in the high shear mixing zone(s) are sufficiently high that the gaseous stream is broken down into gas bubbles having diameters in the range of from 30 μ to 10 mm, preferably from 30 μ to 3000 μ , more preferably from 30 μ to 300 μ .

The high shear mixing zone(s) may comprise any device suitable for intensive mixing or dispersing of a gaseous stream in a liquid medium or in a suspension of solids in a liquid medium, for example, a rotor-stator device or an injector-mixing nozzle.

Typically, the pressure drop of the suspension over the high shear mixing zone is in the range of from 1 to 6 bar, preferably 2 to 5 bar, more preferably 3 to 4 bar.

The injector-mixing nozzle(s) can advantageously be executed as venturi tubes (c.f. "Chemical Engineers' Handbook" by J.H. Perry, 3rd edition (1953), p.1285, Fig 61), preferably an injector mixer (c.f. "Chemical Engineers' Handbook" by J H Perry, 3rd edition (1953), p 1203, Fig.2 and "Chemical Engineers' Handbook" by R H Perry and C H Chilton 5th edition (1973) p 6-15, Fig 6-31) or most preferably as a liquid-jet ejector (c.f. "Unit Operations" by G G Brown et al , 4th edition (1953), p.194, Fig.210).

Alternatively, the injector mixing nozzle(s) may be executed as "gas blast" nozzles where gas expansion is used to drive the nozzle. The suspension of catalyst is fed to the "gas blast" nozzle at a pressure which allows the suspension to pass through the nozzle while the gaseous stream is fed to the injector-mixing nozzle at a sufficiently high pressure to achieve high shear mixing within the nozzle.

For practical reasons the post mixing zone is generally not totally filled with

suspension during the process of the present invention so that above a certain level of suspension a gas cap containing unconverted gaseous reactants is present in the top of post mixing zone. Suitably, the volume of the gas cap is not more than 40%, preferably not more than 30% of the volume of the post mixing zone.

5 The high shear mixing zone may discharge into the post mixing zone either above or below the level of suspension in the post mixing zone.

It is envisaged that the high shear mixing zone may discharge either directly or indirectly into the post mixing zone.

10 The gaseous recycle stream which is withdrawn from the post mixing zone may be cooled before being recycled to the high shear mixing zone, for example, by passing the gaseous recycle stream through a heat exchanger, to assist in the removal of the exothermic heat of reaction from the system. Where the gaseous recycle stream is cooled to below its dew point, any water by-product will condense out of the gaseous recycle stream and is preferably removed from the system using a suitable separation means, for example, the heat exchanger may have a water trap. Fresh gaseous reactants may be fed to the gaseous recycle stream, either upstream or downstream of the heat exchanger. Where the fresh gaseous reactants have not been pre-cooled, it is preferred that the gaseous reactants are fed to the gaseous recycle stream upstream of the heat exchanger.

20 Preferably, a purge stream is taken from the gaseous recycle stream to prevent accumulation of gaseous by-products, for example, methane, in the system. If desired, any gaseous intermediate products (gaseous hydrocarbons having 2 or 3 carbon atoms) may be separated from the gaseous recycle stream. Preferably, such gaseous intermediate products are recycled to the system where they may be converted to liquid hydrocarbon products.

25 Preferably, the suspension which is discharged into the post mixing zone may be cooled, either within or outside the post mixing zone, before being at least in part recycled to the high shear mixing zone. The suspension may be cooled within the post mixing zone using a heat exchanger, for example, heat transfer tubes, positioned below the level of suspension in the post mixing zone. The suspension may be cooled outside of the post mixing zone by being passed through a heat exchanger.

Preferably, a stream comprising low boiling hydrocarbon(s) (for example

25
27 52

pentanes, hexanes or hexenes) may be introduced into either the high shear mixing zone or the post mixing zone. Without wishing to be bound by any theory, it is believed that vaporisation of the low boiling hydrocarbon(s) in the high shear mixing zone aids and enhances the mixing of the gaseous reactants, liquid medium and the solid catalyst thereby increasing conversion of the gaseous reactants to liquid hydrocarbon products. Moreover, vaporisation of the hydrocarbon(s) will also assist in removing some of the exothermic heat of reaction allowing more control over the product selectivities and minimising the production of gaseous by-products, for example, methane. For avoidance of doubt, it is envisaged that the low boiling hydrocarbon(s) may vaporise in both the post mixing zone and the high shear mixing zone.

The gas cap in the post mixing zone may contain vaporised low boiling hydrocarbon(s) and vaporised low boiling liquid hydrocarbon products in addition to unconverted gaseous reactants. As discussed above, the gaseous recycle stream may be cooled before being recycled to the high shear mixing zone. Any vaporised low boiling hydrocarbon(s) and any vaporised low boiling liquid hydrocarbon products may condense, together with any water by-product, upon cooling the gaseous recycle stream to below its dew point. Preferably, the condensed liquids are separated from the unconverted gaseous reactants. Water by-product is then removed from the condensed liquids using a suitable separation means, such as a decanter. The remaining condensed liquids may then be recycled to the high shear mixing zone or the post mixing zone. Alternatively, the post mixing zone may be fitted with an overhead condenser or cooler for removal of heat from the gases in the gas cap. Where the post mixing zone is fitted with an overhead condenser or cooler, the gaseous stream which is recycled to the high shear mixing zone may be withdrawn from the overhead condenser or cooler (i.e. is withdrawn indirectly from the post mixing zone) in which case there is no requirement for any further cooling of the gaseous recycle stream. Any low boiling liquid hydrocarbon products and low boiling hydrocarbon(s) which condense in the condenser or cooler may be collected and recycled to the high shear mixing zone or the post mixing zone (after having separated any water by-product).

The catalyst which may be employed in the process of the present invention is any catalyst known to be active in Fischer-Tropsch synthesis. For example, Group VIII metals whether supported or unsupported are known Fischer-Tropsch catalysts. Of

these iron, cobalt and ruthenium are preferred, particularly iron and cobalt, most particularly cobalt.

A preferred catalyst is supported on an inorganic refractory oxide. Preferred supports include silica, alumina, silica-alumina, the Group IVB oxides, titania (primarily in the rutile form) and most preferably zinc oxide. The supports generally have a surface area of less than about 100 m²/g, preferably less than 50 m²/g, more preferably less than 25 m²/g, for example, about 5m²/g.

The catalytic metal is present in catalytically active amounts usually about 1-100wt %, the upper limit being attained in the case of iron based catalysts, preferably 2-40 wt %. Promoters may be added to the catalyst and are well known in the Fischer-Tropsch catalyst art. Promoters can include ruthenium, platinum or palladium (when not the primary catalyst metal), rhenium, hafnium, cerium, lanthanum and zirconium, and are usually present in amounts less than the primary catalytic metal (except for ruthenium which may be present in coequal amounts), but the promoter:metal ratio should be at least 1:10. Preferred promoters are rhenium and hafnium.

A further advantage of the process of the present invention is that intensive mixing of the gaseous reactant stream and the suspension of catalyst in the high shear mixing zone allows smaller catalyst particle sizes to be employed compared with a conventional slurry process. Thus, the catalyst may have a particle size of less than 50 microns, preferably less than 40 microns, for example, in the range 1 to 30 microns. In contrast, a conventional slurry process will typically employ a catalyst having a particle size of greater than 40 microns. Advantages of smaller catalyst particle sizes include reducing the selectivity of the process of the present invention to methane (a gaseous by-product) and also reducing the formation of heavier hydrocarbon products.

Preferably, the suspension of catalyst discharged into the post mixing zone comprises less than 40% wt of catalyst particles, more preferably 10 to 30 % wt of catalyst particles, most preferably 10 to 20 % wt of catalyst particles.

In a preferred embodiment the process is carried out using an injector-mixing nozzle. Thus, the suspension which is discharged by the nozzle into the post mixing zone is at least in part recycled to the injector-mixing nozzle, for example, via a slurry pump. The injector mixing nozzle may draw in the gaseous reactant stream through at least one opening in its side wall (a venturi nozzle). Alternatively, as described above,

the gaseous reactant stream may be supplied at high pressure to the injector mixing nozzle through at least one opening in its side wall (a gas blast nozzle). It is found that intensive mixing of the gaseous stream, the liquid medium and the solid catalyst can be achieved in the high shear mixing zone leading to high conversions of gaseous reactants to liquid hydrocarbon products. Advantages of using a gas blast nozzle include reduced duty on the slurry pump and hence reduced attrition of the catalyst.

More than one injector-mixing nozzle, for example 2 to 5 injector mixing nozzles may discharge into a single post mixing zone.

Suitably, the post mixing zone comprises a vessel and the injector-mixing nozzle can be placed at any position on the walls of the vessel (for example, at the top, bottom or side walls of the vessel). Preferably, the vessel of the post mixing zone may be either a tank reactor or a tubular loop conduit.

Where the vessel of the post mixing zone is a tank reactor, suspension is withdrawn from the tank reactor and is at least in part recycled to the injector mixing nozzle. Very good mixing can be achieved when the injector mixing nozzle is situated at the top of the tank reactor and the suspension is removed from the tank reactor at its bottom. Therefore the tank reactor is preferably provided at its top with an injector-mixing nozzle and the suspension of catalyst in the liquid medium and liquid hydrocarbon products is preferably withdrawn from the bottom of the tank reactor. The suspension is at least in part recycled via a loop conduit to the top of the injector-mixing nozzle through which it is then injected into the top of the tank reactor, the gaseous reactant stream being sucked up through one of more openings in the side wall of the injector-mixing nozzle. Preferably, a heat-exchanger is positioned on the loop conduit to remove the heat of reaction.

Where the vessel of the post mixing zone is a tubular loop conduit, the injector-mixing nozzle may discharge into one end of the tubular loop conduit while the suspension is recycled to the injector-mixing nozzle through the other end of the tubular loop conduit. The suspension is recycled to the injector-mixing nozzle, for example, via a pump or propeller positioned in the tubular loop conduit. A series of injector-mixing nozzles may be arranged around the tubular loop conduit. In this arrangement each injector-mixing nozzle discharges into a section of the tubular loop conduit which section recycles the suspension to the next injector-mixing nozzle in the loop, for example, via a

pump or propeller positioned in the section of the tubular loop conduit. A heat exchanger may be disposed along substantially the entire length of the tubular loop conduit or substantially along the length of each section of tubular loop conduit thereby providing improved temperature control. Where the vessel of the post mixing zone
5 comprises a tubular loop conduit, it is envisaged that mixing of the gaseous stream and suspension of catalyst may so efficient that there is no requirement for a gas cap.

Where the vessel of the post mixing zone has a gas cap, advantageously a gaseous stream comprising unconverted gaseous reactants is withdrawn through the vessel wall from the gas cap and is recycled to the opening(s) in the side wall of the
10 injector-mixing nozzle(s) and fresh feed comprising gaseous reactants is added to the gaseous recycle stream. Preferably, the gaseous stream which is fed to the high shear mixing zone comprises from 5 to 50% by volume of fresh feed.

As mentioned above, a further advantage of the recycle of gaseous reactants from the gas cap to the mixing nozzle(s) is that in this manner the temperature of the vessel
15 can be advantageously controlled by cooling the gaseous recycle stream in a heat exchanger outside the high shear mixing zone and the vessel of the post mixing zone.

The control can be further improved if the fresh feed comprising the gaseous reactants is added to the gaseous recycle stream before it is cooled (upstream of the heat exchanger) or is pre-cooled.

20 As mentioned hereinbefore the temperature in the mixing nozzle(s) can also be controlled by cooling of the recycled suspension stream.

The present invention can be operated in batch or continuous mode, the latter is preferred.

In a continuous process part of the suspension of catalyst in the liquid medium
25 and liquid hydrocarbon products is continuously removed from the system and is passed to a suitable separation means, where liquid medium and liquid hydrocarbon products are separated from the catalyst. Examples of suitable separation means include hydrocyclones, filters, gravity separators and magnetic separators. Alternatively, the liquid medium and liquid hydrocarbon products may be separated from the catalyst by
30 distillation. The separated liquids are then passed to a product purification stage where water by-product and liquid medium are removed from the liquid hydrocarbon products. As discussed above, the purification stage may be simplified by using a liquid

hydrocarbon product as the liquid medium. The catalyst is recycled as a concentrated slurry to the post mixing zone. Fresh catalyst may be added either to the recycled slurry or directly into the post mixing zone.

In order to prevent the accumulation of water by-product in the system it is preferred that at least a portion of the water by-product is removed from the suspension which is recycled to the high shear mixing zone (hereinafter referred to as suspension recycle stream). This may be achieved by taking a side stream from the suspension recycle stream downstream of the heat exchanger. The liquid components of the side stream are separated from the catalyst (as described above) and water by-product is removed from the separated liquids (also as described above) before recycling the liquid components back to the high shear mixing zone. The separated catalyst may be recycled to the post mixing zone as a concentrated slurry.

It is envisaged that removal of water by-product from the system can be incorporated into the product separation stage, by recycling a portion of the separated liquids, from which water has been removed, back to the high shear mixing zone.

The process of the invention is preferably carried out at a temperature of 180-280°C, more preferably 190-240°C.

The process of the invention is preferably carried out at a pressure of 5-50 bar, more preferably 15-35 bar, generally 20-30 bar.

The invention will now be illustrated with the aid of a Figure.

A suspension of a catalyst in a liquid medium is recycled to an injector-mixing nozzle (1) via a line (2). Through one or more openings in the side wall of the injector-mixing nozzle (1) the suspension draws in a gaseous reactant stream comprising carbon monoxide and hydrogen, which is introduced into the injector-mixing nozzle (1) via a line (3). Fresh gaseous reactants are introduced via a line (4) into the line (3) through which unconverted gaseous reactants are recycled from a gas cap (5) which is present in the upper part of a vessel (6) the lower part of which contains a suspension (7) of the catalyst in a mixture of the liquid medium and liquid hydrocarbon products. A dotted line (8) in the Figure denotes the upper level of the suspension (7) in the vessel (6).

By means of cooling in a heat exchanger (9) the gas mixture passing through the line (3) is maintained at the correct operating temperature. Suitably, the heat exchanger (9) is a condenser having a water trap for removing water by-product from the system.

A purge stream (10) is taken from the line (3) to prevent the build up of gaseous by-products in the gas cap (5). Optionally, a heat exchanger (11) e.g. cooling tubes is provided below the level of the suspension (7) in the vessel (6) to assist in removing the exothermic heat of reaction.

5 Optionally, a stream of low boiling hydrocarbon liquid(s) may be introduced to the injector-mixing nozzle (1) via line (12) or alternatively to the vessel (6), via line (13). Where low boiling hydrocarbon liquid(s) are introduced to the system these may condense in the heat exchanger (9). The condensed low boiling hydrocarbon liquid(s) may be separated from condensed water by-product in a decanter (not shown). The
10 separated low boiling hydrocarbon liquid(s) may then be recycled to the system.

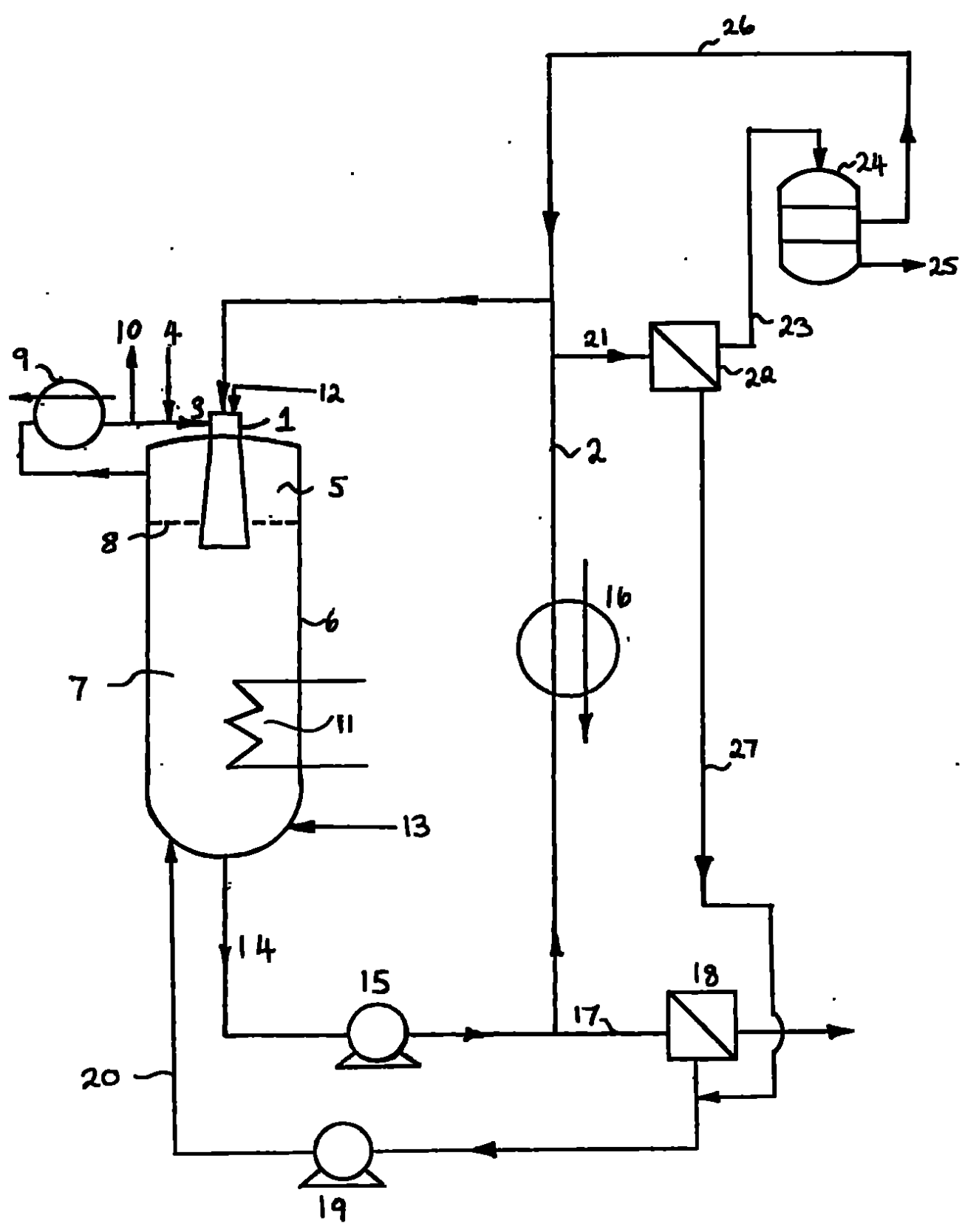
 Via the lower outlet opening of the injector-mixing nozzle (1) the mixture of catalyst, liquid medium, liquid hydrocarbon products and unconverted gaseous reactants pass into the vessel (6) below the level (8) of the suspension (7). The unconverted gaseous reactants then separate into the gas cap (5).

15 Via a line (14) the suspension (7) is withdrawn from the bottom of the vessel (6) and at least a portion of the suspension is recycled to the injector-mixing nozzle (1) by means of pump (15) and the line (2). By means of cooling in a heat exchanger (16) the recycled suspension in the line (2) is maintained at the correct operating temperature.

 Via a line (17) a portion of the suspension (7) is withdrawn from the system. By
20 a suitable separation means (18), e.g. a hydrocyclone, filter, gravity separator or magnetic separator, or alternatively, by distillation, the liquid medium and liquid hydrocarbon products may be separated from the suspended catalyst. Separated catalyst may be returned to the vessel (6) as a slurry via a slurry pump (19) and a line (20). The separated liquid medium and liquid hydrocarbon products may be passed from the
25 separation means (18) to a purification zone (not shown).

 A portion of suspension may be withdrawn from line (2) and may be passed along line (21) to a separation means (22) where the liquid components of the suspension are separated from the catalyst (e.g., as described above). The separated liquids are then passed along line (23) to a decanter (24) where water by-product is removed from the
30 system via line (25). The remaining liquids are then reintroduced into line (2) via line (26). The separated catalyst, from decanter (24), is introduced as a slurry into line (20) via a line (27).

58
29 SS



FIGURE