

Clarke, Modet & Co

COLOMBIA
E-MAIL: clarkemodet@clarkemodet.com.co
SANTAFÉ DE BOGOTÁ, A.A. 9289

X 37

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

COD 01

12

SOLICITANTES BP EXPLORATION OPERATING COMPANY
LIMITED
KVAERNER PROCESS TECHNOLOGY LIMITED
TITULO PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS FISCHER-TROPSCH
SOLICITUD N° 01087878
FECHA DE LA SOLICITUD OCTUBRE 11, 2001

ASUNTO PRESENTACIÓN DOCUMENTO DE PRIORIDAD

DILIA RODRIGUEZ D ALEMAN, en mi condición de apoderada de las sociedades
solicitantes, en esta oportunidad por el presente escrito me permito presentar

- Copia certificada de la prioridad Estadounidense reivindicada No
60/239 880 de Octubre 13 de 2 000
- Traducción al Español de la mencionada prioridad

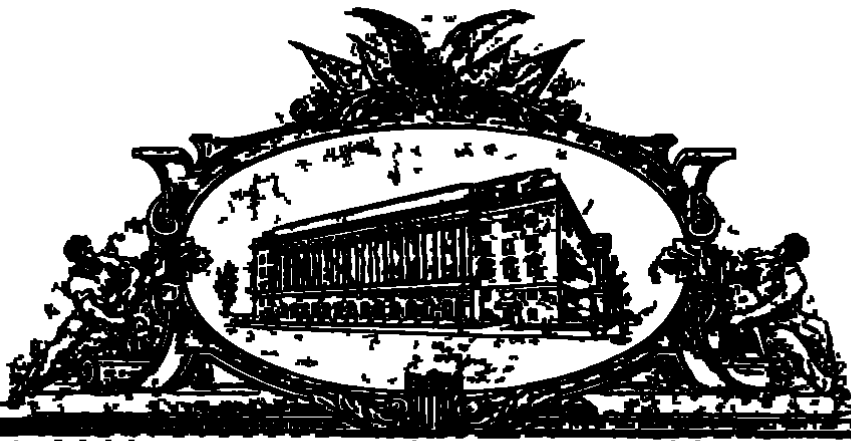
Esta prioridad está siendo presentada dentro del término de 11 meses que exige la
Decisión 486 de Diciembre 1 de 2 000

Ruego a usted continuar con el presente trámite

Señor Jefe,

DILIA RODRIGUEZ D ALEMAN
CCR/srr
P 423

DA 470230



PY23

43.38

THE UNITED STATES OF AMERICA

TO ALL TO WHOM THESE PRESENTS SHALL COME:

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE

United States Patent and Trademark Office

September 24, 2001

**THIS IS TO CERTIFY THAT ANNEXED HERETO IS A TRUE COPY FROM
THE RECORDS OF THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK
OFFICE OF THOSE PAPERS OF THE BELOW IDENTIFIED PATENT
APPLICATION THAT MET THE REQUIREMENTS TO BE GRANTED A
FILING DATE UNDER 35 USC 111**

APPLICATION NUMBER 60/239,889

FILING DATE October 13, 2000



**By Authority of the
COMMISSIONER OF PATENTS AND TRADEMARKS**

L. Wallace
T. WALLACE

Certifying Officer

10/13/00

PROVISIONAL APPLICATION COVER SHEET

This is a request for filing a PROVISIONAL APPLICATION under 37 CFR 1.53 (c).

Docket Number		608-226		Type a plus sign (+) inside this box →	
INVENTOR(S)/APPLICANT(S)					
LAST NAME	FIRST NAME	MIDDLE INITIAL	RESIDENCE (CITY AND EITHER STATE OR FOREIGN COUNTRY)		
For Fields Portman Newton	Josephus Johannes Hickam David	M. Stephen	Surrey England Surrey England, Texas Surrey England		
TITLE OF THE INVENTION (250 characters)					
PROCESS					
CORRESPONDENCE ADDRESS					
Leonard C. Mitchard NIXON & VANDERHIVE P.C. 1100 North Gate Road 8 th Floor Arlington					
STATE	Virginia	ZIP CODE	22201	COUNTRY	U.S.A.
ENCLOSED APPLICATION PARTS (check all that apply)					
☒ Specification	Number of Pages	13	☐ Small Entity Statement		
☒ Drawing(s)	Number of Sheets	2	☐ Other (specify)		
METHOD OF PAYMENT (check one)					
☒ A check or money order is enclosed to cover the Provisional filing fees (\$150.00/(\$75)	The commissioner is hereby authorized to charge filing fees and credit			PROVISIONAL FILING FEE AMOUNT (\$)	150.00
Deposit Account Number			14-1148		

The invention was made by an agency of the United States Government or under a contract with an agency of the United States Government.

- ☒ No.
☐ Yes, the name of the U.S. Government agency and the Government contract number are

Respectfully submitted,

SIGNATURE

DATE

October 13, 2000

TYPED or PRINTED NAME

Leonard C. Mitchard

REGISTRATION NO.
(if appropriate)

29,009

- ☐ Additional inventors are being named on separately numbered sheets attached hereto.

PROVISIONAL APPLICATION FILING ONLY

Burden Hour Statement: This form is estimated to take 2 hours to complete. Time will vary depending upon the needs of the individual case. Any comments on the amount of time you are required to complete this form should be sent to the Office of Assistance, Quality and Enhancement Division, Patent and Trademark Office, Washington, DC 20231 and to the Office of Information and Regulatory Affairs, Office of Management and Budget (Project 0651-0037), Washington, DC 20503. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Assistant Commissioner for Patents, Washington DC 20231

41
46

Case 9275(1)

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.

- 5 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.
- 10
- 15 Such slurry systems generally employ heat exchangers, such as internal cooling coils, to remove the heat of reaction from the reactor vessel. It has now been found that heat of reaction can be efficiently removed from a Fischer-Tropsch process by vaporising a low boiling solvent in the reaction vessel, withdrawing a gaseous recycle stream comprising unconverted gaseous reactants and vaporised low boiling solvent from the reaction vessel, cooling the gaseous recycle stream to a temperature sufficient to form a liquid and a gas and recycling the liquid and gas either separately or together to the reaction vessel. Evaporation of the low boiling solvent in the reaction vessel and cooling
- 20

60239 9-101300

47
42

of the gaseous recycle stream results in the removal of heat of reaction.

Accordingly, the present invention relates to a process for the conversion of gaseous reactants to liquid hydrocarbon products which process comprises

- A) contacting, in a reaction zone, the gaseous reactants at an elevated temperature and
5 pressure with a suspension of catalyst in a liquid medium,
B) introducing a low boiling solvent into the reaction zone,
C) vaporising at least a portion of the low boiling solvent in the reaction zone,
D) withdrawing from the reaction zone, a gaseous stream comprising unreacted gaseous
reactants and vaporised low boiling solvent,
10 E) cooling at least a portion of the gaseous stream to a temperature at which liquid
condenses out so as to form a two phase mixture of gas and condensed liquid, and
F) recycling at least a portion of the gas and at least a portion of the condensed liquid to
the reaction zone.

- The process of the present invention is advantageous in that it can reduce or
15 eliminate altogether the need for heat exchangers in the reaction zone. Without wishing
to be bound by any theory, it is believed that vaporisation of the low boiling solvent in
the reaction zone and cooling of at least a portion of the withdrawn gaseous stream to
below a temperature at which liquid condenses out, removes at least some of the
exothermic heat of reaction thereby allowing more control over the product selectivities
20 and minimising the production of gaseous by-products, for example, methane.

Preferably, the gaseous reactants comprise a mixture of carbon monoxide and
hydrogen (syn gas). Suitably, the ratio of hydrogen to carbon monoxide of the syn gas is
2:1 by volume. Impurities such as methane, carbon dioxide, nitrogen and water may be
present in the syn gas.

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

- 30 Low boiling solvent is defined herein as a solvent having a boiling point, at
standard pressure, in the range of from 30 to 280 °C, preferably from 30 to 210 °C.
Preferably, the low boiling solvent is selected from the group consisting of aliphatic

48
43

hydrocarbons having from 5 to 10 carbon atoms, alcohols (preferably, alcohols having from 1 to 4 carbon atoms, in particular, methanol), and water. In order to simplify the process, it is preferred that the low boiling solvent is a low boiling liquid hydrocarbon product or mixtures thereof, such as hydrocarbon products having from 5 to 10 carbon atoms, in particular, pentanes, hexanes, or heptenes.

The liquid medium may comprise a low boiling solvent and/or a high boiling solvent. By high boiling solvent is meant a solvent having a boiling point, at standard pressure of greater than 280°C. In order to simplify product recovery, it is preferred that the high boiling solvent is a high boiling liquid hydrocarbon product.

For practical reasons the reaction 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 is present in the top of the reaction zone. Preferably, the volume of the gas cap is not more than 40%, preferably not more than 30% of the volume of the reaction zone. Suitably, the gaseous stream is withdrawn from the gas cap

The gaseous stream may comprise vaporised low boiling liquid hydrocarbon products and vaporised water by-product in addition to unconverted gaseous reactants and vaporised low boiling solvent

Suitably, a heat exchanger or exchangers may be used to cool the gaseous stream. Suitable heat exchangers are well known in the art. Preferably, substantially the whole of the gaseous stream is cooled by means of the heat exchanger(s)

In a first embodiment of the process of the present invention, at least part of the condensed liquid is separated from the two phase mixture of gas and condensed liquid and at least part of the separated condensed liquid is recycled either directly or indirectly into the reaction zone. It is preferred that substantially the whole of the gaseous stream which is withdrawn from the reaction zone (hereinafter referred to as "withdrawn gaseous stream") is cooled and separated and that substantially all of the separated condensed liquid is recycled directly or indirectly into the reaction zone. Preferably, any excess water (a by-product of the process of the present invention) is removed from the separated condensed liquid using, for example, a decanter, before the separated condensed liquid is recycled to the reaction zone.

Suitable means for separating the condensed liquid from the two-phase mixture of gas and condensed liquid are, for example, cyclone separators, large vessels which

49
44

reduce the velocity of the gas stream to effect separation (knock-out drums), demister type gas-liquid separators and liquid scrubbers, for example, venturi scrubbers. Such separators are well known in the art.

5 A gaseous recycle stream (comprising gas from the separator and withdrawn gaseous stream which is not subjected to cooling) may be introduced into the reaction zone at any point below the level of suspension in the reaction zone, normally into the lower part of the reaction zone. It may be necessary to compress the gaseous recycle stream before it is introduced into the reaction zone (as will be evident to the person skilled in the art).

10 Preferably, a purge stream is taken from the gaseous recycle stream to prevent accumulation of gaseous by-products, for example, methane, in the reaction zone.

15 Sufficient make-up gaseous reactants may be introduced into the gaseous recycle stream to replace those gaseous reactants which are converted to liquid hydrocarbon products in the reaction zone. The make-up gaseous reactants may be introduced into the portion of (or the whole of) the withdrawn gaseous stream which is subjected to cooling; i.e. upstream of the heat exchanger(s). Alternatively, the make-up gaseous reactants may be introduced downstream of the heat exchanger(s), for example, into the gas from the separator. Where the make-up gaseous reactants have not been pre-cooled, it is preferred that the make-up gaseous reactants are introduced into the portion of (or the whole of) the withdrawn gaseous stream which is subjected to cooling; i.e. upstream of the heat exchanger(s).

20 The liquid from the separator may be introduced directly into the reaction zone at any point below the level of suspension in the reaction zone. The direct introduction of the separated liquid may be at a plurality of points below the level of suspension in the reaction zone and these points may be at different heights within the suspension. Preferably, the separated liquid may be introduced directly into the lower part of the reaction zone, for example, near the bottom of the reaction zone.

25 The separated liquid may be introduced directly into the reaction zone via a suitably arranged injection means. The separated liquid may be passed from the separator to the injection means using, for example, a suitable pump. A single injection means may be used or a plurality of injection means may be arranged within the reaction zone. A preferred arrangement is to provide a plurality of injection means substantially

50
45

equally spaced in the reaction zone in the region of introduction of the separated liquid. A preferred number of injection means is 3 to 5, for example, 4. Each of the injection means may, if desired, be supplied with the separated liquid by means of a common conduit suitably arranged within the reaction zone.

- 5 The preferred injection means is a nozzle or a plurality of nozzles which include gas-induced atomising nozzles in which a gas (for example, fresh gaseous reactants or gas from the separator) is used to assist in the injection of the liquid, or liquid-only spray-type nozzles. Preferred gas-induced atomising nozzles are as described in WO 96/20780 and WO 97/18888 and preferred liquid-only spray-type nozzles are as described in WO 10 98/18548 which are herein incorporated by reference.

The separated liquid may be introduced indirectly into the reaction zone via a slurry recycle stream or by introducing the separated liquid into a gaseous reactant feed stream (provided that the gas to liquid ratio and velocity of the gaseous reactant feed stream are such that the liquid becomes entrained in the gaseous reactants)

- 15 The separated liquid may be subjected to additional cooling (e.g. using refrigeration techniques) before being introduced directly or indirectly into the reaction zone. This allows an even greater cooling effect in the reaction zone than is provided by the liquid evaporative effect (latent heat of evaporation) alone. Cooling of the separated liquid stream may be achieved by use of a suitable cooling means e.g. a simple heat 20 exchanger or refrigerator located between the separator and the reaction zone.

In a second embodiment of the present invention, at least a portion of the withdrawn gaseous stream may be cooled to form a two phase mixture of gas and entrained condensed liquid which two phase mixture is recycled to the reaction zone (hereinafter referred to as operation in the "condensing mode")

- 25 It is important that the gas to liquid ratio be maintained at a level sufficient to keep the liquid phase of the two phase mixture in an entrained or suspended condition until the mixture enters the reaction zone. Suitably, the quantity of liquid in the gas phase should not exceed about 20 weight percent, and preferably should not exceed about 10 weight percent, provided always that the velocity of the two phase mixture is 30 high enough to keep the liquid phase in suspension in the gas phase.

Preferably, substantially the whole of the withdrawn gaseous stream is cooled to form a two phase mixture of gas and entrained condensed liquid and substantially the

51
46

whole of this two phase mixture is recycled to the reaction zone.

Suitably, a heat exchanger or exchangers may be used to cool the withdrawn gaseous stream to below a temperature at which a two phase mixture of gas and entrained condensed liquid is formed

5 Make-up gaseous reactants may be introduced at any suitable location either upstream or downstream of the heat exchanger(s)

Fresh low boiling solvent may be introduced into the two phase mixture provided that the gas to liquid ratio and the velocity of the two phase mixture are sufficient to ensure that the fresh low boiling solvent becomes entrained in the gas phase

10 In a third embodiment of the process of the present invention, the gaseous recycle stream is divided into a first and second stream. The first stream is cooled to below a temperature at which liquid condenses out so as to form a two phase mixture of gas and entrained condensed liquid ("condensing mode" of operation) by means of a heat exchanger(s). This two phase mixture is recycled to the reaction zone. The second
15 stream is also cooled to below a temperature at which liquid condenses out and the condensed liquid is separated from the second stream (as described in the first embodiment of the present invention). The separated liquid from the second stream may be introduced directly or indirectly into the reaction zone (as in the first embodiment of the present invention). The gas from the separator may be returned to the reaction zone
20 together with the first stream.

It is envisaged that in each of the embodiments of the present invention the reaction zone may contain one or more heat exchangers (for example, cooling coils) to assist in removing the heat of reaction

Preferably, for each of the embodiments of the present invention, a suspension
25 comprising catalyst suspended in the liquid reaction medium and liquid hydrocarbon products is withdrawn from the reaction zone at any suitable location. Preferably, the suspension is withdrawn from the lower part of the reaction zone, for example, at or near the bottom of the reaction zone

The withdrawn suspension may then be passed to a flash distillation zone which is
30 maintained at a pressure substantially below that of the reaction zone

The flash distillation zone may be operated without the addition of heat (adiabatic conditions) or with the addition of heat. Preferably, the flash distillation zone is operated

52
47

under adiabatic conditions

In the flash distillation zone, the suspension is degassed and a vapour fraction comprising at least a portion of the lighter liquid components of the withdrawn suspension (typically comprising low boiling solvent, low boiling liquid hydrocarbon products and water by-product) separates from the catalyst and an unvaporised liquid fraction (typically comprising liquid hydrocarbon products and any high boiling solvent)

Suitably, the vapour fraction is withdrawn overhead from the flash distillation zone. Preferably, the vapour fraction is cooled, for example, by means of at least one heat exchanger, to assist in removal of the exothermic heat of reaction. Where the

vapour fraction is cooled to below its dew point, liquid will condense out of the vapour fraction to form a two phase mixture. This two phase mixture may be recycled to the reaction zone ("condensing mode" of operation). Alternatively the condensed liquid may be separated from any residual vapours using a suitable separation means (suitable separation means are as described above). The separated condensed liquid may then be recycled either directly or indirectly to the reaction zone or may be removed from the system. In order to prevent the accumulation of water by-product in the reaction zone, it is preferred to remove any excess water (water by-product) from the separated condensed liquid, for example, using a decanter, before recycling the separated condensed liquid to the reaction zone (via a suitable pump). Suitably the condensed liquid from the vapour fraction may be recycled to the reaction zone together with the condensed liquids from the withdrawn gaseous stream. The residual vapours may be recycled to the reaction zone (via a suitable compressor) or may be removed from the system.

Suitably, the degassed suspension is recovered from the bottom of the flash distillation zone. The degassed suspension is then separated to give a liquid product stream and a concentrated slurry of the catalyst in a residual amount of liquid. The separation may be achieved, for example, using a hydrocyclone, a filter, a gravity separator, a magnetic separator or by distillation. The concentrated slurry of the catalyst is then recycled to the reaction zone. Fresh catalyst may be added either to the recycled slurry or directly into the reaction zone. It is also envisaged that fresh low boiling solvent may be added to the recycled slurry. Also, as described above, the separated condensed liquid may be recycled indirectly to the reaction zone by introducing the

S3
4B

separated condensed liquid into the concentrated slurry

The liquid product stream, which has been separated from the catalyst, is passed to a purification stage. Typically, the liquid product stream comprises high boiling liquid hydrocarbon products, unvaporised water by-product, unvaporised low boiling solvent, and unvaporised low boiling liquid hydrocarbon products. In the purification stage, water by-product may be removed from the liquid product stream, for example, using a decanter. Preferably, the remaining liquids are then passed to a product purification zone, for example, a fractional distillation zone. In the flash distillation zone, the remaining liquids are separated into a low boiling fraction comprising low boiling solvent and low boiling liquid hydrocarbon products and a high boiling fraction comprising high boiling liquid hydrocarbon products. Preferably, the low boiling fraction is recycled to the reaction zone.

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 supported catalyst has a support comprising 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 5 m²/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), rhodium, 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 rhodium and hafnium.

Preferably the catalyst has a particle size of from 1 to 300 microns, more preferably from 1 to 100 microns.

SK 49

Preferably, the suspension of catalyst discharged from the reaction zone to the flash distillation zone comprises 5 to 50 % wt of catalyst particles, for example 10 to 30 % wt of catalyst particles.

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

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

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

10 Generally, it is preferred that the flash distillation zone is maintained at a pressure of at least 5 bar lower than the pressure in the reaction zone. Preferably, the pressure in the flash distillation zone is maintained at a pressure of at least 7 bar lower, preferably at a pressure of at least 10 bar lower than the pressure in the reaction zone. The flash distillation zone may be maintained at very low pressures, even approaching a complete vacuum. However, it is usually desirable that the flash distillation zone be maintained at a positive pressure to eliminate vapour compression equipment and the like in handling the vapour stream withdrawn from the flash distillation zone

15 The exact pressure of the flash distillation zone may vary, depending on the temperature and pressure maintained in the reaction zone, it is important that the pressure differential between the flash distillation zone and the reaction zone be sufficient to ensure vaporisation of a substantial portion of the low boiling solvent, any water by-product and any low boiling liquid hydrocarbon products in the flash distillation zone. In practice this means that the total pressure in the flash distillation zone should be less than the vapour pressure of the liquid medium and liquid hydrocarbon products in the suspension withdrawn from the reaction zone at the temperature of said liquid components and preferably at least 5 bar less. For example, if at the temperature and pressure of the reaction zone, the low boiling solvent, any water by-product and any low boiling hydrocarbon products to be vaporised have a vapour pressure of 25 bar, the flash distillation zone should preferably be operated at a pressure of less than 20 bar

20

25

30 Preferably the flash distillation zone of the present invention will be operated at a pressure of from 1 to 30 bar. Most preferably the flash distillation zone will be operated at a pressure of 1 to 20 bar

55 50

Where the process is operated in a continuous manner the flash distillation zone is preferably large enough to allow the suspension that is passed to it from the reaction zone to be maintained in the flash distillation zone for a sufficient period of time to be degassed. Usually a residence time of at least one minute in the flash distillation zone is sufficient.

It is envisaged that a series of flash distillation zones may be employed with a staged step down in pressure at each successive flash distillation zone. Preferably the process of the present invention employs 1 to 3 flash distillation zones.

The invention will now be illustrated with the aid of Figures 1 and 2 which represent schematic diagrams of two embodiments of the process of the present invention.

Figure 1 illustrates a "condensing mode" of operation of the process of the present invention. Reaction zone (1) is at least partially filled with a suspension (2) of catalyst in a liquid medium comprising a low boiling solvent. The reaction zone (1) is maintained at a temperature of from 180 to 280 °C and at a pressure of from 5 to 50 bar. Reactant gases (carbon monoxide and hydrogen) can be introduced into the reaction zone (1) via line (3). A gaseous recycle stream comprising unconverted gaseous reactants and vaporised low boiling solvent is recycled from a gas cap (5) which is present in the upper part of the reaction zone (1) via line (4). By means of a heat exchanger (6) the gaseous recycle stream passing through the line (4) is cooled to below its dew point to form a two phase mixture of gas and entrained liquid. The entrained liquid typically comprises low boiling solvent, low boiling hydrocarbon products and water by-product. The two phase mixture of gas and entrained liquid is recycled to the reaction zone (1) via lines (7) and (3).

Suspension is withdrawn from the reaction zone (1) through line (8). Pressure let-down valve (9) is disposed in line (8) to let the pressure down at least 5 bar as it enters flash distillation zone (10) where the suspension is degassed. A vapour stream comprising unconverted gaseous reactants, any vaporised low boiling solvent, any vaporised low boiling liquid hydrocarbon products and any vaporised water by-product may be withdrawn from the flash distillation zone (10) through line (11). The vapour stream may be cooled to a temperature at which liquid condenses out and the condensed liquid and the residual gas may be recycled to the reaction zone (1) either separately or

5651

together (not shown)

The degassed suspension may be withdrawn from the flash distillation zone (10) through line (12). By a suitable separation means (13) (e.g. a hydrocyclone, a filter, a gravity or magnetic separator, or by distillation) the liquid component of the suspension is separated from the catalyst to give a liquid product stream and a concentrated slurry of the catalyst in a residual amount of liquid. The concentrated slurry of catalyst may be returned to the reaction zone (1) via a slurry pump (14) and a line (15).

The liquid product stream from the separation means (13) is then passed via line (16) to a purification zone (not shown).

Figure 2 illustrates an alternative mode of operation of the process of the present invention in which condensed liquid is separated from the gaseous recycle stream. Reaction zone (20) is at least partially filled with a suspension (21) of catalyst in a liquid medium. A low boiling solvent is also present in the reaction zone (20). Reactant gases (carbon monoxide and hydrogen) can be introduced into the reaction zone (20) through line (22). The reaction zone (20) is maintained at a temperature of from 180 to 280 °C and at a pressure of from 5 to 50 bar. A gaseous recycle stream comprising unconverted gaseous reactants and vaporised low boiling solvent is recycled from a gas cap (24) which is present in the upper part of the reaction zone (20) via line (23). By means of a heat exchanger (25) the gaseous recycle stream passing through the line (23) is cooled to below its dew point to form a two phase mixture of gas and condensed liquid. The condensed liquid typically comprises low boiling solvent, low boiling hydrocarbon products and water by-product. The gaseous recycle stream is then passed to a separator (26) where condensed liquid is separated from the gaseous recycle stream. The separated condensed liquid is then recycled directly to the reaction zone (20) via line (27) (after removing any excess water using, for example, a decanter not shown). The separated liquid may be introduced into the reaction zone (20) via one or more nozzles (not shown). The gaseous recycle stream is introduced into the reaction zone (20) via lines (28) and (22). Make-up gaseous reactants may be introduced into line (22) via line (29). A purge stream (30) may be taken from line (28) to prevent the build up of gaseous by-products in the gas cap (24). Fresh low boiling solvent may be introduced into line (27) via line (39).

Suspension is withdrawn from the reaction zone (20) through line (31). Pressure

52
Sf

let-down valve (32) is disposed in line (31) to let the pressure down at least 5 bar as it enters flash distillation zone (33) where the suspension is degassed. A vapour stream comprising unconverted reactants, any vaporised low boiling solvent, any vaporised low boiling liquid hydrocarbon products and any vaporised water by-product may be withdrawn from the flash distillation zone (33) through line (34). The vapour stream may be cooled to a temperature at which liquid condenses out and the condensed liquid and the residual gas may be recycled to the reaction zone (20) either separately or together (not shown).

The degassed suspension may be withdrawn from the flash distillation zone (33) through line (35). By a suitable separation means (36) (e.g. a hydrocyclone, a filter, a gravity or magnetic separator, or by distillation) the liquid component of the suspension is then separated from the catalyst to give a liquid product stream and a concentrated slurry of the catalyst in a residual amount of liquid. The concentrated slurry of catalyst may be returned to the reaction zone (20) via a slurry pump (37) and a line (38).

The liquid product stream from the separation means (35) is then passed via line 39 to a purification zone (not shown).

00239 89-10130

5853

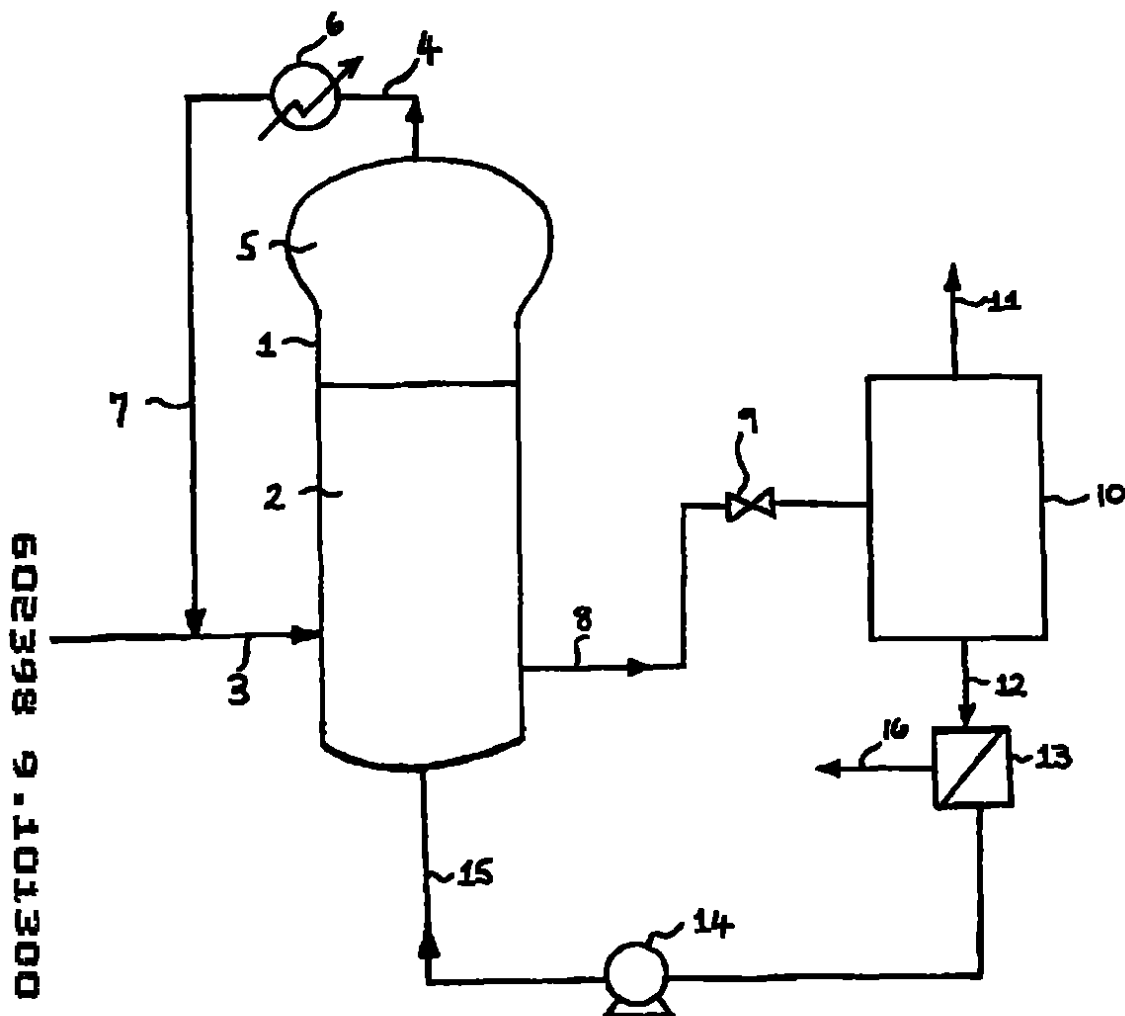


FIGURE 1

59 54

00E10Y 886E20S

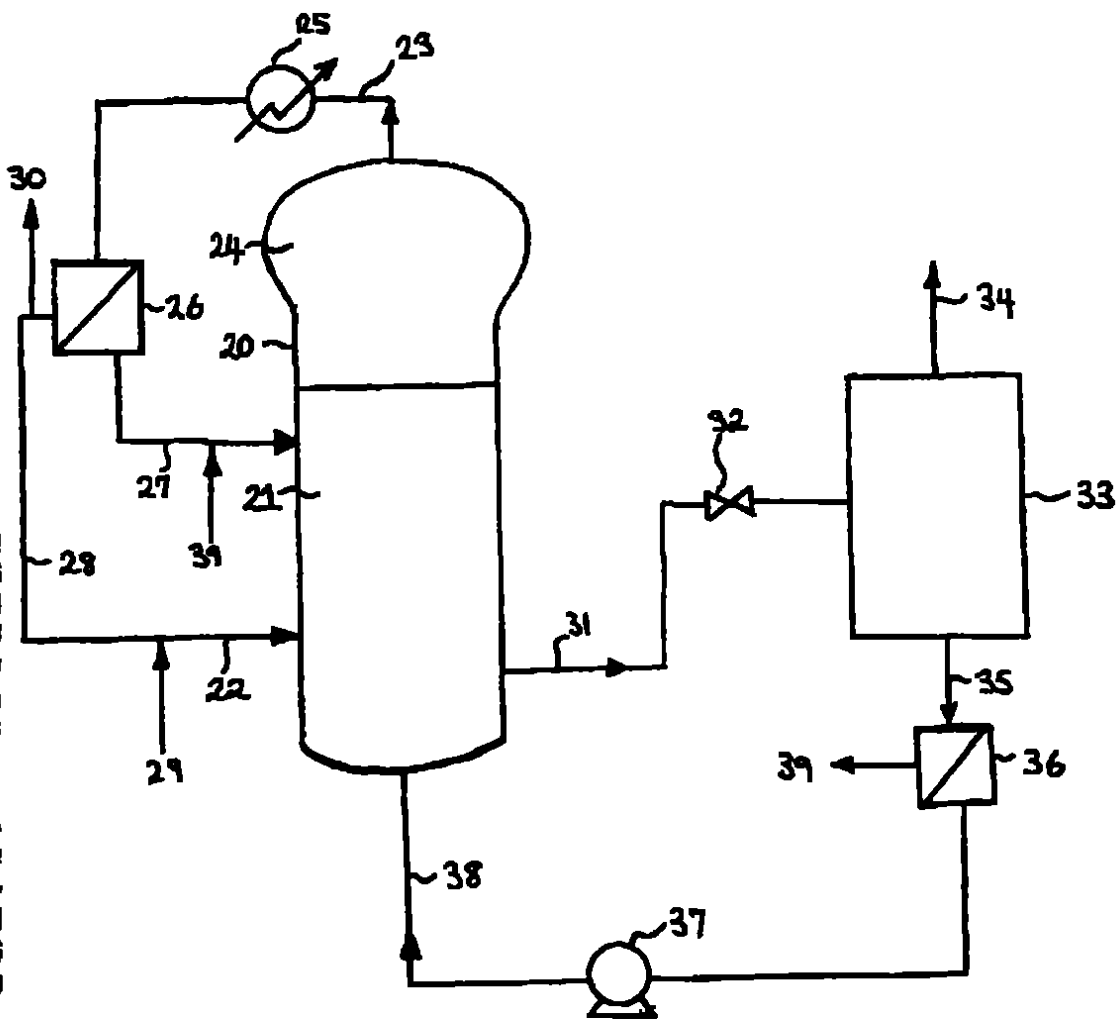


FIGURE 2

64
55

-2-

PROCEDIMIENTO

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 obtener una mezcla de hidrocarburos que tienen una distribución de pesos moleculares relativamente amplia. Este producto consiste predominantemente en hidrocarburos saturados de cadena lineal que habitualmente tienen una longitud de cadena de más de 5 átomos de carbono. La reacción es altamente exotérmica y, por tanto, la disipación del calor constituye una de las principales limitaciones de todos los procesos Fischer-Tropsch. Esto ha obligado a dirigir los procesos comerciales desde su operación en lecho fijo a sistemas en suspensión. Dichos sistemas en suspensión emplean 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 con la operación en lecho fijo.

Dichos sistemas en suspensión emplean intercambiadores de calor, tales como serpentines de enfriamiento interior, para disipar el calor de reacción del recipiente reactor. Se ha encontrado ahora que el calor de reacción puede ser disipado de manera eficiente de un proceso Fischer-Tropsch por vaporización de un disolvente de bajo punto de ebullición en el reactor, extrayendo del reactor una corriente gaseosa de reciclo que comprende reactantes gaseosos sin convertir y disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición, enfriando la corriente gaseosa de reciclo a una temperatura suficiente para formar un líquido y un gas y reciclando el líquido y el gas por separado o juntos al reactor. La evaporación del disolvente de bajo punto de ebullición en el reactor y el enfriamiento de la corriente gaseosa de reciclo se traduce en la disipación del calor de reacción.

Por tanto, la presente invención se relaciona con un procedimiento para la conversión de reactantes gaseosos a productos hidrocarbonados líquidos, que

62
sb

-3-

comprende

- a) poner en contacto, en una zona de reacción, los reactantes gaseosos a temperatura y presión elevadas con una suspensión de catalizador en un medio líquido,
- b) introducir un disolvente de bajo punto de ebullición en la zona de reacción,
- c) vaporizar al menos una parte del disolvente de bajo punto de ebullición en la zona de reacción,
- d) extraer de la zona de reacción una corriente gaseosa que comprende reactantes gaseosos sin reaccionar y disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición,
- e) enfriar al menos una parte de la corriente gaseosa a una temperatura a la cual se condensa líquido para formar una mezcla bifásica de gas y líquido condensado, y
- f) reciclar a la zona de reacción al menos una parte del gas y al menos una parte del líquido condensado

El procedimiento de la presente invención resulta ventajoso ya que puede reducir o eliminar totalmente la necesidad de intercambiadores de calor en la zona de reacción. Sin que ello suponga limitación teórica alguna, se cree que la vaporización del disolvente de bajo punto de ebullición en la zona de reacción y el enfriamiento de al menos una parte de la corriente gaseosa extraída a una temperatura por debajo de la temperatura a la cual se condensa líquido, disipa al menos parte del calor exotérmico de la reacción, permitiendo con ello un mayor control sobre las selectividades a productos y la reducción al mínimo de la producción de subproductos gaseosos, por ejemplo, metano.

Con preferencia, los reactantes gaseosos comprenden una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (singas). Adecuadamente, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono del singas es de 2:1 en volumen. En el singas pueden estar presentes impurezas tales como metano, dióxido de carbono, nitrógeno y agua.

62
5A

-4-

Preferentemente, los productos hidrocarbonados líquidos comprenden una mezcla de hidrocarburos que tienen longitudes de cadena de más 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, con preferencia, una cantidad principal, por ejemplo, más del 60% en peso, de los hidrocarburos, tienen longitudes de cadena de 5 a 30 átomos de carbono.

El disolvente de bajo punto de ebullición se define aquí como un disolvente que tiene un punto de ebullición, a presión normal, del orden de 30 a 280° C, con preferencia de 30 a 210° C. Preferentemente, el disolvente de bajo punto de ebullición se elige del grupo consistente en hidrocarburos alifáticos que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, alcoholes (preferentemente que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, en particular metanol) y agua. Con el fin de simplificar el proceso, es preferible que el disolvente de bajo punto de ebullición sea un producto hidrocarbonado líquido de bajo punto de ebullición o mezclas del mismo, tales como productos hidrocarbonados que tienen de 5 a 10 átomos de carbono, en particular, pentanos, hexanos o hexenos.

El medio líquido puede comprender un disolvente de bajo punto de ebullición y/o un disolvente de alto punto de ebullición. Por disolvente de alto punto de ebullición se quiere dar a entender un disolvente que tiene un punto de ebullición, a presión normal, mayor de 280° C. Para simplificar la recuperación de producto, es preferible que el disolvente de alto punto de ebullición sea un producto hidrocarbonado líquido de alto punto de ebullición.

Por motivos prácticos, la zona de reacción no se llena generalmente en su totalidad con suspensión durante el procedimiento de la invención, de manera que, por encima de un cierto nivel de suspensión, está presente una caperuza de gas en la parte superior de la zona de reacción. Con preferencia, el volumen de la caperuza de gas no es mayor del 40%, preferentemente no es mayor del 30% del volumen de la zona de reacción. Adecuadamente, la corriente gaseosa se extrae de la caperuza de gas.

64-58

-5-

La corriente gaseosa puede comprender productos hidrocarbonados líquidos vaporizados de bajo punto de ebullición y agua subproducto vaporizada, además de reactantes gaseosos sin convertir y disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición.

Adecuadamente, se puede emplear uno o varios intercambiadores de calor para enfriar la corriente gaseosa. Intercambiadores de calor adecuados son ya bien conocidos en la técnica. Con preferencia, prácticamente la totalidad de la corriente gaseosa extraída se enfría por medio del intercambiador o intercambiadores de calor.

En una primera modalidad del procedimiento de la presente invención, al menos parte del líquido condensado se separa de la mezcla bifásica de gas y líquido condensado y al menos parte del líquido condensado separado se recicla directa o indirectamente a la zona de reacción. Es preferible que prácticamente la totalidad de la corriente gaseosa extraída de la zona de reacción (referida de aquí en adelante como "corriente gaseosa extraída") se enfríe y se separe y que prácticamente la totalidad del líquido condensado separado se recicle directa o indirectamente a la zona de reacción. Con preferencia, cualquier agua en exceso (un subproducto del procedimiento de la presente invención) se separa del líquido condensado separado empleando, por ejemplo, un decantador, antes de reciclar el líquido condensado separado a la zona de reacción.

Medios adecuados para separar el líquido condensado de la mezcla bifásica de gas y líquido condensado son, por ejemplo, separadores ciclónicos, recipientes grandes que reducen la velocidad de la corriente gaseosa para efectuar la separación (tambores extractores), separadores gas-líquido del tipo de los separadores de partículas sólidas o líquidas de los gases y lavadores de líquidos, por ejemplo, lavadores venturi. Dichos separadores gas-líquido son bien conocidos en la técnica.

La corriente gaseosa de reciclo (que comprende gas procedente del separador y corriente gaseosa extraída que no se somete a enfriamiento) se puede introducir en la zona de reacción en cualquier punto por debajo del nivel de suspensión en la zona de reacción, normalmente en la parte inferior de la zona de reacción. Puede que sea necesario comprimir la corriente gaseosa de reciclo antes de introducirla en la zona

de reacción (como será evidente para los expertos en la materia)

Con preferencia, se toma una corriente de purga de la corriente gaseosa de reciclo para evitar la acumulación de subproductos gaseosos, por ejemplo, metano, en la zona de reacción.

Se puede introducir una cantidad suficiente de reactantes gaseosos de reposición en la corriente gaseosa de reciclo para reemplazar aquellos reactantes gaseosos que son convertidos a productos hidrocarbonados gaseosos y líquidos en la zona de reacción. Los reactantes gaseosos de reposición se pueden introducir en la porción (o en la totalidad) de la corriente gaseosa extraída que se somete a enfriamiento, es decir, aguas arriba del intercambiador o de los intercambiadores de calor. Alternativamente, los reactantes gaseosos de reposición se pueden introducir aguas abajo del intercambiador o intercambiadores de calor, por ejemplo, en el gas procedente del separador. Cuando los reactantes gaseosos de reposición no han sido enfriados previamente, es preferible introducirlos en la porción (o en la totalidad) de la corriente gaseosa extraída que se somete a enfriamiento, es decir, aguas arriba del intercambiador o intercambiadores de calor.

El líquido procedente del separador se puede introducir directamente en la zona de reacción en cualquier punto por debajo del nivel de suspensión en la zona de reacción. La introducción directa del líquido separado puede efectuarse en una pluralidad de puntos por debajo del nivel de suspensión en la zona de reacción y estos puntos pueden estar a distintas alturas dentro de la suspensión. Con preferencia, el líquido separado se puede introducir directamente en la parte inferior de la zona de reacción, por ejemplo, cerca del fondo de la zona de reacción.

El líquido separado se puede introducir directamente en la zona de reacción por vía de un medio de inyección dispuesto de forma adecuada. El líquido separado se puede pasar desde el separador al medio de inyección usando, por ejemplo, una bomba adecuada. Se puede usar un único medio de inyección o se puede disponer una pluralidad de medios de inyección dentro de la zona de reacción. Una disposición preferida consiste en proporcionar una pluralidad de medios de inyección separados prácticamente por igual en la zona de reacción en la región de introducción.

66
60

-7-

del líquido separado. Un número preferido de medios de inyección es de 3 a 5, por ejemplo, 4. Si se desea, cada uno de los medios de inyección puede ser suministrado con el líquido separado por medio de un conducto común dispuesto convenientemente dentro de la zona de reacción.

El medio de inyección preferido consiste en una tobera o en varias toberas, incluyendo toberas de atomización inducida por gas en donde se emplea un gas (por ejemplo, reactantes gaseosos nuevos o gas procedente del separador) para favorecer la inyección del líquido, o bien puede consistir en toberas del tipo en donde únicamente se pulveriza líquido. Las toberas de atomización inducida por gas preferidas se describen en WO 96/20780 y WO 97/18888 y las toberas del tipo de pulverización de solo líquido preferidas se describen en WO 98/18548, cuyos documentos se incorporan aquí solo con fines de referencia.

El líquido separado se puede introducir de forma indirecta en la zona de reacción junto con una corriente de suspensión de reciclo, o bien el líquido separado se puede introducir en una corriente de alimentación de reactantes gaseosos (siempre que la relación de gas a líquido y la velocidad de la corriente de alimentación de reactantes gaseosos sean tales que el líquido llegue a arrastrarse en los reactantes gaseosos).

El líquido separado se puede someter a un enfriamiento adicional (por ejemplo, empleando técnicas de refrigeración) antes de introducirse directa o indirectamente en la zona de reacción. Ello permite un efecto de enfriamiento en la zona de reacción incluso mayor que el proporcionado por el efecto evaporativo del líquido (calor latente de evaporación) por sí solo. El enfriamiento del líquido separado se puede lograr mediante el uso de un medio de enfriamiento adecuado, por ejemplo, mediante el uso de un solo intercambiador de calor o refrigerador situado entre el separador y la zona de reacción.

En una segunda modalidad de la presente invención, se puede enfriar al menos una parte de la corriente gaseosa extraída para formar una mezcla bifásica de gas y líquido condensado arrastrado cuya mezcla bifásica se recicla a la zona de reacción (operación referida de aquí en adelante como efectuada en el "modo de

67
61

condensación")

Es importante que la relación de gas a líquido se mantenga a un nivel suficiente para mantener la fase líquida de la mezcla bifásica en una condición arrastrada o suspendida hasta que la mezcla entre en la zona de reacción. Con preferencia, la cantidad de líquido en la fase gaseosa no deberá exceder de alrededor de 20% en peso y con preferencia no deberá exceder de alrededor de 10% en peso, siempre que la velocidad de la mezcla bifásica sea lo suficientemente elevada para mantener la fase líquida en suspensión en la fase gaseosa.

Con preferencia, se enfría prácticamente la totalidad de la corriente gaseosa extraída para formar una mezcla bifásica de gas y líquido condensado arrastrado y prácticamente la totalidad de esta mezcla bifásica se recicla a la zona de reacción.

Convenientemente, se puede emplear un intercambiador de calor o varios intercambiadores de calor para enfriar la corriente gaseosa extraída a una temperatura por debajo de la temperatura a la cual se forma una mezcla bifásica de gas y líquido condensado arrastrado.

Se pueden introducir reactantes gaseosos de reposición en cualquier punto adecuado bien aguas arriba o bien aguas abajo del intercambiador o intercambiadores de calor.

En la mezcla bifásica se puede introducir disolvente nuevo de bajo punto de ebullición siempre que la relación de gas a líquido y la velocidad de la mezcla bifásica sean suficientes para asegurar que el disolvente nuevo de bajo punto de ebullición llegue a arrastrarse en la fase gaseosa.

En una tercera modalidad del proceso de la presente invención, la corriente gaseosa de reciclo se divide en una primera corriente y una segunda corriente. La primera corriente se enfría a una temperatura por debajo de la cual el líquido se condensa para formar una mezcla bifásica de gas y líquido condensado arrastrado (operación en el "modo de condensación") por medio de uno o más intercambiadores de calor. Esta mezcla bifásica se recicla a la zona de reacción. La segunda corriente se enfría también a una temperatura por debajo de la cual el líquido se condensa y el líquido condensado se separa de la segunda corriente (como se ha descrito en la

primera modalidad de la presente invención El líquido separado de la segunda corriente puede ser introducido directa o indirectamente en la zona de reacción (como en la primera modalidad de la presente invención) El gas procedente del separador puede ser reciclado a la zona de reacción junto con la primera corriente

Queda contemplado que, en cada una de las modalidades de la presente invención, la zona de reacción puede contener uno o más intercambiadores de calor (por ejemplo, serpentinas de enfriamiento, para ayudar a disipar el calor de reacción)

Con preferencia, para cada una de las modalidades de la presente invención, se extrae de la zona de reacción, en cualquier punto adecuado, una suspensión que comprende catalizador suspendido en el medio líquido de reacción y productos hidrocarbonados líquidos Preferentemente, la suspensión se extrae de la parte inferior de la zona de reacción, por ejemplo, en o cerca del fondo de la zona de reacción

La suspensión extraída puede ser pasada entonces a una zona de destilación instantánea la cual se mantiene a una presión sustancialmente por debajo de la existente en la zona de reacción

La zona de destilación instantánea puede ser operada sin la adición de calor (condiciones adiabáticas) o con la aportación de calor Con preferencia, la zona de destilación instantánea se opera bajo condiciones adiabáticas

En la zona de destilación instantánea, la suspensión se desgasifica y una fracción de vapor que comprende al menos una parte de los componentes más ligeros de la suspensión extraída (comprendiendo normalmente disolvente de bajo punto de ebullición, productos hidrocarbonados líquidos de bajo punto de ebullición y agua subproducto) y se separa del catalizador y de una fracción de líquido sin vaporizar (que comprende normalmente productos hidrocarbonados líquidos y cualquier disolvente de alto punto de ebullición)

Adecuadamente, la fracción de vapor se extrae por cabeza de la zona de destilación instantánea Con preferencia, la fracción de vapor se enfría, por ejemplo, por medio de al menos un intercambiador de calor, para ayudar a disipar el calor exotérmico de la reacción Cuando la fracción de vapor se enfría a una temperatura

por debajo de su punto de rocío, se condensará líquido de la fracción vapor para formar una mezcla bifásica. Esta mezcla bifásica puede ser reciclada a la zona de reacción (operación según el "modo de condensación"). Alternativamente, el líquido condensado puede ser separado de cualesquiera vapores residuales empleando un medio separador adecuado (tal como los descritos anteriormente). El líquido condensado separado puede ser reciclado entonces directa o indirectamente a la zona de reacción o puede ser retirado del sistema. Con el fin de evitar la acumulación de agua subproducto en la zona de reacción, es preferible separar cualquier exceso de agua (agua subproducto) del líquido condensado separado, por ejemplo, empleando un decantador, antes de reciclar el líquido condensado separado a la zona de reacción (por medio de una bomba adecuada). Convenientemente, el líquido condensado que se separa de la fracción de vapor puede ser reciclado a la zona de reacción junto con los líquidos condensados que se separan de la corriente gaseosa extraída. Los vapores residuales pueden ser reciclados a la zona de reacción (por medio de un compresor adecuado) o pueden ser retirados del sistema.

Adecuadamente, la suspensión desgasificada se recupera por la parte inferior de la zona de destilación instantánea. La suspensión desgasificada se separa entonces para obtener una corriente de producto líquido y una suspensión concentrada del catalizador en una cantidad residual de líquido. La separación se puede conseguir, por ejemplo, usando un hidrociclón, un filtro, un separador por gravedad, un separador magnético o por destilación. La suspensión concentrada del catalizador se recicla entonces a la zona de reacción. Se puede añadir catalizador nuevo bien a la suspensión reciclada o bien directamente a la zona de reacción. Queda contemplado también que se puede añadir disolvente nuevo de bajo punto de ebullición a la suspensión reciclada. Igualmente, como se ha descrito con anterioridad, el líquido condensado separado se puede reciclar de forma indirecta a la zona de reacción junto con la suspensión concentrada.

La corriente de producto líquido, que se ha separado del catalizador, se pasa entonces a una etapa de purificación. Normalmente, la corriente de producto líquido comprende productos hidrocarbonados líquidos de alto punto de ebullición, agua

20
64

-11-

subproducto no vaporizada, disolvente no vaporizado de bajo punto de ebullición y productos hidrocarbonados líquidos no vaporizados de bajo punto de ebullición. En la etapa de purificación, el agua subproducto se puede separar de la corriente de producto líquido, por ejemplo, usando un decantador. Con preferencia, los líquidos restantes se pasan entonces a una etapa de purificación del producto, por ejemplo, una zona de destilación fraccionada. En la zona de destilación instantánea, los líquidos restantes se separan en una fracción de bajo punto de ebullición que comprende disolvente de bajo punto de ebullición y productos hidrocarbonados líquidos de bajo punto de ebullición y en una fracción de alto punto de ebullición que comprende productos hidrocarbonados líquidos de alto punto de ebullición. Con preferencia, la fracción de bajo punto de ebullición se recicla a la zona de reacción.

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, los metales del Grupo VIII soportados o no soportados, son catalizadores Fischer-Tropsch conocidos. Entre estos, se prefieren hierro, cobalto y rutenio, en particular hierro y cobalto, muy especialmente cobalto.

Un catalizador preferido es aquel que está soportado sobre un óxido inorgánico refractario. Soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, los óxidos del Grupo IVB, titania (principalmente en la forma rutilo) y más preferentemente óxido de zinc. El soporte tiene en general un área superficial menor de alrededor de 100 m²/g pero puede tener un área superficial menor de 50 m²/g o menor de 25 m²/g, por ejemplo, alrededor de 5 m²/g.

El metal catalítico está presente en cantidades catalíticamente activas, en general de 1 a 100% en peso aproximadamente, llegándose al límite superior en el caso de los catalizadores a base de hierro, preferentemente 2-40% en peso. Se pueden añadir promotores al catalizador como los ya bien conocidos en la técnica de los catalizadores Fischer-Tropsch. Los promotores pueden incluir rutenio, platino o paladio (cuando no constituye el metal catalítico principal), renio, hafnio, cerio, lantano y zirconio y, en general, están presentes en cantidades menores que el metal catalítico principal (salvo en el caso del rutenio el cual puede estar presente en

7x65

-12-

cantidades equivalentes), pero la relación promotor/metal deberá ser de por lo menos 1 a 10. Los promotores preferidos son renio y hafnio.

Con preferencia, el catalizador tiene un tamaño de partícula del orden de 1 a 300 micrómetros, con preferencia de 1 a 100 micrómetros.

Con preferencia, la suspensión de catalizador descargada de la zona de reacción a la zona de destilación instantánea comprende de 5 a 50% en peso de partículas catalíticas, por ejemplo, de 10 a 30% en peso de partículas catalíticas.

La presente invención puede ser efectuada de forma discontinua o continua, pero se prefiere esta última.

El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferentemente en la zona de reacción a una temperatura de 180-360° C, más preferentemente 190-240° C.

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

En general, es preferible que la zona de destilación instantánea se mantenga a una presión de por lo menos 5 bares por debajo de la presión en la zona de reacción. Con preferencia, la presión en la zona de destilación instantánea se mantiene a una presión de por lo menos 7 bares por debajo, con preferencia a una presión de por lo menos 10 bares por debajo, de la presión en la zona de reacción. La zona de destilación instantánea se puede mantener a presiones muy bajas, aproximándose incluso a un vacío completo. Sin embargo, normalmente es deseable que la zona de destilación instantánea se mantenga a una presión positiva para eliminar la necesidad de compresión de vapor y aparatos similares en la manipulación de la corriente de vapor extraída de la zona de destilación instantánea.

La presión exacta de la zona de destilación instantánea puede variar, en función de la temperatura y presión mantenidas en la zona de reacción, siendo importante que la diferencia de presión entre la zona de destilación instantánea y la zona de reacción sea suficiente para asegurar la vaporización de una parte sustancial del disolvente de bajo punto de ebullición, cualquier agua subproducto y cualesquiera productos hidrocarbonados líquidos de bajo punto de ebullición en la

77
66

-13-

zona de destilación instantánea En la práctica, esto significa que la presión total en la zona de destilación instantánea deberá ser menor que la presión de vapor del medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos en la suspensión extraída de la zona de reacción a la temperatura de dichos componentes líquidos y con preferencia de por lo menos 5 bares menor Por ejemplo, si a la temperatura y presión de la zona de reacción, el disolvente de bajo punto de ebullición, cualquier agua y cualesquiera productos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición a vaporizar tienen una presión de vapor de 25 bares, la zona de destilación instantánea deberá ser operada preferentemente a una presión menor de 20 bares. Con preferencia, la zona de destilación instantánea de la presente invención será operada a una presión de 1 a 30 bares Más preferentemente, la zona de destilación instantánea será operada a una presión de 1 a 20 bares

Quando el proceso se lleva a cabo de forma continua, la zona de destilación instantánea es con preferencia lo suficientemente grande como para permitir que la suspensión que pasa a la misma desde la zona de reacción se mantenga en la zona de destilación instantánea durante un periodo de tiempo suficiente para poder ser desgasificada Normalmente, es suficiente un tiempo de residencia de al menos 1 minuto en la zona de destilación instantánea

Queda contemplado que puede utilizarse una serie de zonas de destilación instantánea con una disminución escalonada de la presión en cada zona de destilación instantánea sucesiva Preferentemente, el procedimiento de la presente invención utiliza de 1 a 3 zonas de destilación instantánea

La invención será ahora ilustrada con ayuda de las Figuras 1 y 2 las cuales representan diagramas esquemáticos de dos modalidades del procedimiento de la presente invención.

La Figura 1 ilustra una operación según el "modo de condensación" del procedimiento de la presente invención La zona de reacción (1) se llena al menos parcialmente con una suspensión (2) de catalizador en un medio líquido que contiene un disolvente de bajo punto de ebullición La zona de reacción (1) se mantiene a una temperatura de 180 a 360° C y a una presión de 5 a 50 bares Se introducen los gases

reactantes (monóxido de carbono e hidrógeno) en la zona de reacción (1) por la línea (3). De una caperuza de gas (5) que está presente en la parte superior de la zona de reacción (1) se extrae, por la línea (4), una corriente gaseosa de reciclo que comprende reactantes gaseosos sin convertir y disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición. Por medio de un intercambiador de calor (6), la corriente gaseosa de reciclo que pasa a través de la línea (4) se enfría a una temperatura por debajo de su punto de rocío para formar una mezcla bifásica de gas y líquido arrastrado. El líquido arrastrado comprende normalmente disolvente de bajo punto de ebullición, productos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición y agua subproducto. La mezcla bifásica de gas y líquido arrastrado se recicla a la zona de reacción (1) por las líneas (7) y (3).

La suspensión se extrae de la zona de reacción (1) a través de la línea (8). Una válvula de descenso de la presión (9) está dispuesta en la línea (8) para descender la presión al menos 5 bares a medida que entra en la zona de destilación instantánea (10) en donde se desgasifica a la suspensión. De la zona de destilación instantánea (10) se puede extraer, por la línea (11), una corriente de vapor que comprende reactantes gaseosos sin convertir, cualquier disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición, cualesquiera productos hidrocarbonados vaporizados de bajo punto de ebullición y cualquier agua subproducto vaporizada. La corriente de vapor puede ser enfriada a una temperatura a la cual se condensa líquido y el líquido condensado y el gas residual pueden ser reciclados a la zona de reacción (1) bien por separado del gas o bien juntos (no ilustrado).

La suspensión desgasificada puede ser extraída de la zona de destilación instantánea (10) a través de la línea (12). Usando un medio de separación adecuado (13) (por ejemplo, un hidrociclón, un filtro, un separador por gravedad o magnético, o bien por destilación), el componente líquido de la suspensión se separa del catalizador para obtener una corriente de producto líquido y una suspensión concentrada del catalizador en una cantidad residual de líquido. La suspensión concentrada de catalizador puede ser retornada a la zona de reacción (1) por vía de una bomba de suspensión (14) y por la línea (15).

La corriente de producto líquido del medio de separación (13) se pasa

7/6/68

-15-

entonces por la línea (16) a una zona de purificación (no mostrada)

La Figura 2 ilustra un modo alternativo de llevar a cabo el procedimiento de la presente invención en donde se separa líquido condensado de la corriente gaseosa de reciclo. La zona de reacción (20) se llena al menos parcialmente con una suspensión (21) de catalizador en un medio líquido. En la zona de reacción (20) está presente también un disolvente de bajo punto de ebullición. Se introducen los gases reactantes (monóxido de carbono e hidrógeno) en la zona de reacción (20) a través de la línea (22). La zona de reacción (20) se mantiene a una temperatura de 180 a 360° C y a una presión de 5 a 50 bares. De una caperuza de gas (24) que está presente en la parte superior de la zona de reacción (20) se extrae, por la línea (23), una corriente gaseosa de reciclo que comprende reactantes gaseosos y disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición. Por medio de un intercambiador de calor (25), la corriente gaseosa de reciclo que pasa a través de la línea (23) se enfría a una temperatura por debajo de su punto de rocío para formar una mezcla bifásica de gas y líquido condensado. El líquido condensado comprende normalmente disolvente de bajo punto de ebullición, productos hidrocarbonados de bajo punto de ebullición y agua subproducto. La corriente gaseosa de reciclo se pasa entonces a un separador (26) en donde el líquido condensado se separa de la corriente gaseosa de reciclo. El líquido condensado separado se recicla entonces directamente a la zona de reacción (20) por la línea (27) (después de separar cualquier agua en exceso usando, por ejemplo, un decantador, no mostrado). El líquido separado se puede introducir en la zona de reacción (20) por vía de una o más toberas (no ilustrado). La corriente gaseosa de reciclo se introduce en la zona de reacción (20) por las líneas (28) y (22). En la línea (22) se pueden introducir, a través de la línea (29), reactantes gaseosos de reposición. Se puede tomar una corriente de purga (30) de la línea (28) para evitar la acumulación de subproductos gaseosos en la caperuza de gas (24). Se puede introducir disolvente nuevo de bajo punto de ebullición en la línea (27) por vía de la línea (39).

La suspensión se extrae de la zona de reacción (20) a través de la línea (31). Una válvula de descenso de la presión (32) está dispuesta en la línea (31) para

descender la presión en al menos 5 bares a medida que entra en la zona de destilación instantánea (33) en donde la suspensión se desgasifica. De la zona de destilación instantánea (33) se puede extraer, a través de la línea (34), una corriente de vapor que comprende reactantes gaseosos sin convertir, cualquier disolvente vaporizado de bajo punto de ebullición, cualesquiera productos hidrocarbonados vaporizados de bajo punto de ebullición y cualquier agua subproducto vaporizada. La corriente de vapor puede ser enfriada a una temperatura a la cual se condensa líquido y el líquido condensado y el gas residual pueden ser reciclados a la zona de reacción (20) bien por separado o bien juntos (no ilustrado).

La suspensión desgasificada puede ser extraída de la zona de destilación instantánea (33) a través de la línea (35). Usando un medio de separación adecuado (36) (por ejemplo, un hidrociclón, un filtro, un separador por gravedad o magnético, o bien por destilación), el componente líquido de la suspensión se separa entonces del catalizador para obtener una corriente de producto líquido y una suspensión concentrada del catalizador en una cantidad residual de líquido. La suspensión concentrada de catalizador puede ser retornada a la zona de reacción (20) por vía de una bomba de suspensión (37) y una línea (38).

La corriente de producto líquido procedente del medio de separación (35) se pasa entonces por la línea (29) a una zona de purificación (no ilustrada).

69 25
75