

19



Octrooi Centrum  
Nederland

11

1026564

12 C OCTROOI<sup>20</sup>

21

Aanvraag om octrooi: 1026564

51

Int.Cl.:  
C10G25/02 (2006.01) C07C7/12 (2006.01)  
C10G67/06 (2006.01)

22

Ingediend: 02.07.2004

30

Voorrang:  
02.07.2003 US 10/613421

73

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

41

Ingeschreven:  
04.01.2005 I.E. 2005/03

72

Uitvinder(s):  
Lucy M. Bull te Pinole, California (US).  
Donald L. Kuehne te Hercules, California  
(US).

47

Dagtekening:  
04.01.2006

45

Uitgegeven:  
01.03.2006 I.E. 2006/03

74

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

54

Ionenuitwisselingswerkwijzen voor het behandelen van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom.

57

Er worden nieuwe werkwijzen voor het behandelen van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom met een ionenuitwisselingsmedium beschreven. Het ionenuitwisselingsmedium kan bijvoorbeeld een zure organische hars of een kleimateriaal omvatten. Dergelijke werkwijzen zijn in staat tot het verwijderen van verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom zodat verstopping van de katalysatorbedden van een erop volgende hydroverwerkingsstap in hoofdzaak wordt vermeden.

NL C 1026564

De inhoud van dit octrooi wijkt af van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en). De oorspronkelijk ingediende stukken kunnen bij het Octrooi Centrum Nederland worden ingezien. Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

## **Ionenuitwisselingswerkwijzen voor het behandelen van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom**

### **Referentie met betrekking tot verwante aanvragen**

5

In de onderhavige aanvraag dient hierbij in zijn geheel de Amerikaanse octrooiaanvraag 10/613423, met de titel "Distillation of a Fischer-Tropsch Derived hydrocarbon Stream", van Richard O. Moore, Jr., Donald L. Kuehne en Richard E. Hoffer; de Amerikaanse octrooiaanvraag 10/613422, met de titel "Acid Treatment of a Fischer-Tropsch Hydrocarbon Stream", van Lucy M. Bull, William Schinski, Donald L. Kuehne, Rudi Heydenrich en Richard O. Moore, Jr.; en de Amerikaanse octrooiaanvraag 10/613058, met de titel "Catalytic Filtering of a Fischer-Tropsch Derived Hydrocarbon Stream", van Jerome F. Mayer, Andrew Rainis en Richard O. Moore, Jr., als ingelast te worden beschouwd.

15

### **Achtergrond van de uitvinding**

#### **1. Gebied van de uitvinding**

De onderhavige uitvinding heeft in het algemeen betrekking op de verwerking van producten van een Fischer-Tropsch-synthesereactie. Meer in het bijzonder hebben uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding betrekking op ionenuitwisselingswerkwijzen voor het verwijderen van veontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom voordat die koolwaterstofstroom verder wordt gevoerd naar een verdere verwerking.

25

#### **2. Stand der techniek**

Het grootste gedeelte van de brandstof die tegenwoordig wordt gebruikt wordt verkregen uit ruwe olie en ruwe olie is in beperkte voorraad aanwezig. Er is echter een alternatieve voeding waaruit koolwaterstofbrandstoffen, smeeroliën, chemicaliën en chemische voedignen geproduceerd kunnen worden; deze voedign is aardgas. Een werkwijze voor het toepassen van aardgas voor het produceren van brandstoffen en dergelijke omvat het eerst omzetten van het aardgas in een "tussenproduct" dat bekend staat als syngas (ook bekend als synthesegas), een mengsel van koolmonoxide (CO) en

waterstof ( $H_2$ ), en vervolgens het omzetten van dat syngas in de gewenste vloeibare brandstoffen onder toepassing van een werkwijze die bekend staat als een Fischer-Tropsch (FT) synthese. Een Fischer-Tropsch-synthese is een voorbeeld van een zogenaamde gas-tot-vloeistoffen (GTL) werkwijze omdat aardgas wordt omgezet in een vloeibare brandstof. Gewoonlijk worden Fischer-Tropsch-synthesen uitgevoerd in 5 reactoren met een suspensiebed of gefluïdiseerd bed en de koolwaterstofproducten hebben een breed spectrum van molecuulgewichten die variëren van methaan ( $C_1$ ) tot was ( $C_{20+}$ ).

De Fischer-Tropsch-producten in het algemeen, en de was in het bijzonder, 10 kunnen vervolgens worden omgezet in producten, waaronder chemische tussenproducten en chemische voedingen, nafta, straalmotorbrandstof, dieselbrandstof en smeerolie-basismaterialen. Bijvoorbeeld kan de hydroverwerking van Fischer-Tropsch-producten worden uitgevoerd in een trickle-flow-reactor met een vast katalysatorbed, waarbij waterstof ( $H_2$ , of een met waterstof verrijkt gas, en de via 15 Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom de voeding voor de hydroverwerkingsreactor vormen. De hydroverwerkingsstap wordt vervolgens tot stand gebracht door de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom, samen met een stroom van het met waterstof verrijkte gas, door een of meer katalysatorbedden in de hydroverwerkingsreactor te voeren.

20 In sommige gevallen bevatten de voedingen die aan een hydroverwerking dienen te worden onderworpen verontreinigingen die afkomstig zijn van het stroomopwaarts verwerken. Deze verontreinigingen kunnen ofwel een oplosbare ofwel een deeltjesvormige vorm hebben en omvatten fijne katalysatordeeltjes, dragermateriaal voor de katalysator en dergelijke, en roest en schilfers van stroomopwaartse 25 verwerkingsapparatuur. Fischer-Tropsch-was en zware producten, in het bijzonder van werkwijzen met een suspensie- en gefluïdiseerd bed, kunnen deeltjesvormige verontreinigingen (zoals fijne katalysatordeeltjes) bevatten die niet in voldoende mate worden verwijderd door filters die zijn verschaft voor dat doel. De verwijdering van die deeltjes voor het hydroverwerken kan worden gecompliceerd door de mogelijk hoge 30 viscositeit en temperaturen van de wasstroom die de Fischer-Tropsch-reactor verlaat.

De gebruikelijke katalysator die wordt toegepast in een hydroverwerkingsreactor heeft een beperkte cyclustijd; dat wil zeggen een beperkte tijd (of hoeveelheid) van bruikbaarheid voordat deze vervangen dient te worden door een nieuwe

katalysatorcharge. De duur van deze cyclustijd varieert gewoonlijk van ongeveer zes maanden tot vier jaar of langer. het zal duidelijk zijn voor de deskundige dat hoe langer de cyclustijd van een hydroverwerkingskatalysator is, des te beter de economie van de installatie is.

5 Oplosbare en/of deeltjesvormige verontreinigingen kunnen ernstige problemen veroorzaken als ze met de voeding aan de hydroverwerkingsreactor worden toegevoerd. De oplosbare verontreinigingen vormen een probleem als deze, onder bepaalde omstandigheden van de hydroverwerking, uit de oplossing precipiteren en deeltjesvormig worden. De verontreiniging kan een gedeeltelijke of zelfs volledige  
10 verstopping van de stromingswegen door de katalysatorbedden veroorzaken als de verontreiniging accumuleert op de oppervlakken en tussenruimten van de katalysator. In feite filtreren de katalysatorpellets de deeltjesvormige verontreiniging uit de voeding. Naast het invangen van debris dat wordt meegevoerd in de voeding kunnen de katalysatorbedden ook bijproducten van de hydroverwerkingsreactie zelf invangen,  
15 waarbij een voorbeeld van een dergelijk bijproduct cokes is. Verstopping kan leiden tot een negatieve beïnvloeding van de stroming van materiaal door het (de) katalysatorbed(den) en een erop volgende toename van de hydraulische drukval over de reactor (hetgeen het drukverschil tussen de uiteinden van de reactor waar de toevoer- respectievelijk afvoeropeningen zich bevinden betekent). Een dergelijke toename van  
20 de drukval kan een bedreiging vormen voor de mechanische integriteit van het inwendige van de hydroverwerkingsreactor.

Er zijn ten minste twee mogelijk ongewenste gevolgen van een verstopping van het katalysatorbed. Een is een afname van het debiet van de reactor. Een ernstiger gevolg is dat een volledig stilleggen van de reactor nodig kan zijn voor het vervangen  
25 van een gedeelte van of de volledige katalysatorcharge. Beide gevolgen hebben een negatief effect op de bedrijfskosten van de installatie.

Voorgaande pogingen voor het beheersen van het probleem van het verstopt raken van het katalysatorbed in hydroverwerkingsreactoren waren gericht op het elimineren van ten minste een gedeelte van de deeltjesvormige verontreiniging in de  
30 voeding door het filtreren van de voeding voordat deze werd toegevoerd aan de hydroverwerkingsreactor. Dergelijke gebruikelijke filtratiewerkwijzen zijn gewoonlijk in staat tot het verwijderen van deeltjes groter dan ongeveer 1 micron qua diameter. Andere werkwijzen volgens de stand der techniek waren gericht op ofwel het regelen

van de snelheid van cokesvorming op de hydroverwerkingskatalysator, het kiezen van een voeding die waarschijnlijk geen cokes produceert ofwel het geschikt kiezen van de hydroverwerkingsomstandigheden (omstandigheden zoals partiële waterstofdruk, reactortemperatuur en soort katalysator) die de vorming van cokes beïnvloeden.

5 In US 3.373.180 wordt een werkwijze beschreven voor het verwijderen van ijzercarbonyl bevattende verontreinigingen uit processtromen die verkregen kunnen zijn via een Fischer-Tropsch proces. De ijzercarbonyl bevattende verontreinigingen zijn afkomstig van ijzer dat in de katalysator aanwezig is. Voor het verwijderen van de ijzercarbonyl bevattende verontreinigingen kan de processtroom over een harsbed  
10 worden gevoerd, waarbij de hars is bereid door ten minste een deel van de vervangbare kationen in een kationenwisselaar te vervangen door ijzer(III)-ionen. In US 3.373.180 wordt derhalve een Fischer-Tropsch proces beschreven waarbij een ijzerkatalysator wordt toegepast wat aanleiding geeft tot de vorming van ijzercarbonyl bevattende verontreinigingen.

15 De onderhavige uitvinders hebben echter gevonden dat de hiervoor genoemde werkwijzen uit de stand der techniek niet effectief zijn bij het verwijderen van zeer kleine deeltjesvormige (of oplosbare) verontreinigingen, aankoekmiddelen en/of verstopping-precursors (hierna aangeduid als "verontreiniging") uit de voedingsstroom naar een hydroverwerkingsreactor als die voedingsstroom een via Fischer-Tropsch  
20 verkregen koolwaterstofstroom omvat. Dit geldt in het bijzonder als de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom een was is die is geproduceerd volgens een werkwijze met een suspensiebed of gefluïdiseerd bed. Gebruikelijke werkwijzen volgens de stand der techniek bleken derhalve niet effectief te zijn bij het vermijden van de toename van de drukval in een hydroverwerkings-, hydroisomerisatie- of  
25 hydrobehandelingsreactor als die toename wordt veroorzaakt door ofwel een deeltjesvormige verontreiniging ofwel een oplosbare verontreiniging die uit de oplossing precipiteert.

Het schijnbare falen van gebruikelijke werkwijzen volgens de stand der techniek is toegeschreven aan ofwel de aanwezigheid in de voeding voor de  
30 hydroverwerkingsreactor van fijn verdeelde, vaste deeltjes met diameters kleiner dan ongeveer een micron en/of aan een oplosbare verontreiniging, mogelijk met een metallieke component, met het vermogen om naast of in de katalysatorbedden van de hydroverwerkingsreactor uit de oplossing te precipiteren. Wat nodig is, is een

werkwijze voor het verwijderen van vaste deeltjes, verontreinigingen, oplosbare verontreiniging, aankoekmiddelen en verstopping-precursors uit de voedingsstroom naar een hydroverwerkingsreactor, zodat de toename van de drukval in de hydroverwerkingsreactor in hoofdzaak wordt vermeden.

5

### **Samenvatting van de uitvinding**

Een Fischer-Tropsch-synthese is een voorbeeld van een zogenaamde gas-tot-vloeistoffen (GTL) werkwijze, waarbij aardgas eerst wordt omgezet in syngas (een  
10 mengsel dat in hoofdzaak koolmonoxide en waterstof omvat) en het syngas vervolgens wordt omgezet in de gewenste vloeibare brandstoffen. Gewoonlijk worden Fischer-Tropsch-synthesen uitgevoerd in reactoren met een suspensiebed of gefluïdiseerd bed en de koolwaterstofproducten hebben een breed spectrum van molecuulgewichten die variëren van methaan ( $C_1$ ) tot was ( $C_{20+}$ ). De Fischer-Tropsch-producten in het  
15 algemeen, en de was in het bijzonder, kunnen vervolgens worden hydroverwerkt voor het vormen van producten in het traject van destillaatbrandstof en smeerolie. Volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kan hydroverwerken worden uitgevoerd op een wijze met ofwel opwaartse stroming ofwel neerwaartse stroming. De onderhavige werkwijze is in het bijzonder geschikt voor een bewerking op een wijze  
20 met neerwaartse stroming.

In sommige gevallen bevatten de voedingen die aan een hydroverwerking dienen te worden onderworpen een verontreiniging die afkomstig is van het stroomopwaarts verwerken. Deze verontreiniging kan fijne katalysatordeeltjes, dragermateriaal van de katalysator en dergelijke, en roest en schilfers van verwerkingsapparatuur  
25 stroomopwaarts omvatten. Fischer-Tropsch-was en zware producten, in het bijzonder van werkwijzen met een suspensie- en gefluïdiseerd bed, kunnen verontreiniging (zoals fijne katalysatordeeltjes) bevatten welke niet in voldoende mate wordt verwijderd door filters die zijn verschaft voor dat doel. Verontreiniging kan een ernstig probleem vormen als deze met de voeding wordt toegevoerd aan de hydroverwerkingsreactor. De  
30 verontreiniging kan een gedeeltelijke of zelfs volledige verstopping van de stromingswegen door de katalysatorbedden veroorzaken als de verontreiniging accumuleert op de oppervlakken en tussenruimten van de katalysator.

De onderhavige uitvinders hebben nieuwe werkwijzen gevonden die effectief zijn bij het verwijderen van verontreiniging, hetgeen vaste deeltjes, gestolde veontreinigingen, opgeloste verontreiniging, aancoekmiddelen en/of verstopping-precursors van de voedingsstroom naar een hydroverwerkingsreactor kan omvatten als die voeding een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom omvat. De 5 gevolgen van verontreiniging in de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom omvatten gewoonlijk een toename van de drukval in de hydroverwerkingsreactor.

In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt de verontreiniging verwijderd uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom onder 10 toepassing van de stappen:

- a) het naar een behandelzone voeren van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom;
- b) het verschaffen van een ionenuitwisselingsmedium in de behandelzone;
- 15 c) het in contact brengen van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom met het ionenuitwisselingsmedium voor het verwijderen van de verontreiniging uit de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom en
- d) het verwijderen van een gezuiverde stroom uit de behandelzone.

20 Een andere uitvoeringsvorm omvat de stappen van:

- a) het naar een Fischer-Tropsch-reactor voeren van een syngas voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom;
- b) het filtreren van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom voor het 25 produceren van een gefiltreerde koolwaterstofstroom;
- c) het naar een behandelzone voeren van de gefiltreerde koolwaterstofstroom;
- d) het verschaffen van een ionenuitwisselingsmedium in de behandelzone;
- e) het in contact brengen van de gefiltreerde koolwaterstofstroom met het ionenuitwisselingsmedium in de behandelzone voor het verwijderen van de 30 verontreiniging uit de gefiltreerde koolwaterstofstroom;
- f) het verwijderen van een gezuiverde stroom uit de behandelzone; en
- g) het naar een hydroverwerkingsreactor voeren van de gezuiverde stroom.

De onderhavige werkwijzen kunnen verder, naast de ionenuitwisselingsstap, een behandelstap met zuur, die het in contact brengen van de gefiltreerde koolwaterstofstroom met een waterige zure stroom omvat, een destillatiestap, die het naar ten minste een destillatiestap voeren van de gefiltreerde koolwaterstofstroom omvat, en een katalytische filterstap, waarbij de gefiltreerde koolwaterstofstroom in contact wordt gebracht met een actieve katalysator, omvatten.

Een voordeel van de onderhavige werkwijzen is dat verstopping van de katalysatorbedden hetgeen anderzijds zou zijn veroorzaakt door de verontreiniging in de gebruikelijke wijze gefiltreerde, via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom in hoofdzaak wordt vermeden door een gezuiverde koolwaterstofstroom naar de hydroverwerkingszone te voeren.

#### **Korte beschrijving van de tekeningen**

Figuur 1 is een overzicht van de onderhavige werkwijze, waarbij de producten van een Fischer-Tropsch-reactie worden gefiltreerd, onderworpen aan een ionenuitwisselingswerkwijze en vervolgens naar de hydroverwerking worden gevoerd.

Figuur 2 toont een voorbeeld van een ionenuitwisselingsmechanisme dat toegepast kan worden volgens de uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding.

De figuren 3A-B tonen de structuren van voorbeelden van 1:1 en 2:1 kleimaterialen die toegepast kunnen worden in uitvoeringsvormen volgens de onderhavige uitvinding.

#### **Gedetailleerde beschrijving van de uitvinding**

25

Uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding zijn gericht op de hydroverwerking van producten van een Fischer-Tropsch-synthesereactie. De onderhavige uitvinders hebben waargenomen dat de katalysatorbedden in de hydroverwerkingsreactor onder bepaalde omstandigheden de neiging bezitten om verstopt te raken door ofwel een deeltjesvormige verontreiniging ofwel opgeloste verontreinigingen die uit de oplossing precipiteren in de buurt van of in de katalysatorbedden en aldus de stroming van materiaal door de hydroverwerkingsreactor negatief beïnvloedt. De verontreiniging kan nog steeds aanwezig zijn (hetgeen betekent

dat het probleem nog steeds bestaat) zelfs hoewel de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom wordt gefiltreerd voor het verwijderen van deeltjesvormig debris groter dan ongeveer 0,1 micron.

5       Hoewel men niet gebonden wenst te zijn aan een bepaalde theorie nemen de  
uitvinders aan dat de verontreiniging (ten minste gedeeltelijk) in een opgeloste vorm in  
de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom aanwezig kan zijn en de  
verontreiniging kan vervolgens uit de oplossing precipiteren voor het vormen van vaste  
deeltjes nadat de stroom wordt toegevoerd aan bijvoorbeeld een  
hydroverwerkingsreactor. Gewoonlijk vormt de verontreiniging, na het precipiteren,  
10   vaste proppen in de hydroverwerkingsreactor. Onder bepaalde omstandigheden vindt  
de verstopping plaats in een centraal gedeelte van de reactor. De ruimtelijke omvang  
van de verstopping hangt af van de hydroverwerkingsomstandigheden en het soort  
katalysator, waarbij bijvoorbeeld verschillende ruimtesnelheden de verstopping over  
en/of in verschillende gebieden van de reactor kunnen comprimeren of verspreiden.

15       De uitvinders hebben ontdekt dat de verontreiniging (welke ook beschreven kan  
worden als een "aankoekmiddel" of "verstopping-precursor"), in zowel opgeloste als  
deeltjesvormige vormen, verwijderd kan worden uit de op gebruikelijke wijze  
gefiltreerde, via Fischer-Tropsch verkregen productstroom onder toepassing van een  
ionenuitwisseling die stroomopwaarts van de hydroverwerkingszone is aangebracht.  
20   Uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding omvatten de installatie van een  
ionenuitwisselingszone die stroomopwaarts van een hydroverwerkingsreactiezone is  
aangebracht. De ionenuitwisselingszone bevat een ionenuitwisselingsmedium voor het  
verwijderen van de verontreiniging uit de gefiltreerde, via Fischer-Tropsch verkregen  
koolwaterstofstroom. De ionenuitwisseling vindt zodanig plaats, dat de verkregen vaste  
25   verontreiniging weinig gelegenheid heeft om de poriën en stromingswegen van de  
hydroverwerkingskatalysator die zich stroomafwaarts van de ionenuitwisselingszone  
bevindt binnen te gaan (en deze dus te verstoppem). Het uitvoeren van de  
ionenuitwisseling stroomopwaarts van de hydroverwerkingszone is duidelijk voordelig  
omdat dan geen precipitatie van de verontreiniging in de poriën van de  
30   hydroverwerkingskatalysator plaatsvindt, de stromingswegen door de  
hydroverwerkingsbedden open blijven en een toename van de drukval in de  
hydroverwerkingsreactor in hoofdzaak vermeden kan worden.

Aldus omvatten uitvoeringsvormen volgens de onderhavige uitvinding de installatie van een ionenuitwisselingszone stroomopwaarts van de katalytische hydroverwerkingszone. De ionenuitwisselingszone verwijdert zowel oplosbare als onoplosbare verontreiniging uit een gefiltreerde, via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom. De oplosbare verontreiniging wordt uit de oplossing gedwongen voordat deze de gelegenheid heeft te stollen in de stroomafwaartse katalysatorbedden van de hydroverwerking. In deze uitvoeringsvorm wordt de actief filtrerende katalysator onder omstandigheden gehouden waarbij de verontreiniging met een gewenste snelheid uit de oplossing precipiteert.

10        Hoewel het niet zeker is of de verontreiniging als een oplosbare species of als een ultrafijn deeltjesvormig materiaal (hetgeen betekent met een grootte die waarschijnlijk kleiner is dan ongeveer 0,1 micron) in de via Fischer-Tropsch verkregen voeding aanwezig is, is bekend dat de verontreiniging niet in het algemeen door middel van gebruikelijk filtreren uit de voedingsstroom voor de hydroverwerking wordt  
15 verwijderd.

Een overzicht van een werkwijze waarbij een ionenuitwisselingsstelsel wordt toegepast voor het zuiveren van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom wordt getoond in figuur 1. In figuur 1 wordt een koolstofbron zoals aardgas 10 omgezet in synthesegas 11, dat de voeding 12 wordt voor een Fischer-Tropsch-reactor 13. Gewoonlijk omvat het synthesegas 11 waterstof en koolmonoxide, maar het kan kleine hoeveelheden kooldioxide en/of water omvatten. Een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14 kan in stap 15 op gebruikelijke wijze worden gefiltreerd voor het verwijderen van een deeltjesvormige verontreiniging met een grootte groter dan ongeveer 10 micron en voor het produceren van een op  
20 gebruikelijke wijze gefiltreerde koolwaterstofstroom 16. De op gebruikelijke wijze gefiltreerde koolwaterstofstroom 16 kan vervolgens eventueel naar een zuurbehandelingsstap 17 worden gevoerd, waar de gefiltreerde koolwaterstofstroom 16 in contact wordt gebracht met een verdund waterig zuur voor het produceren van een met zuur behandelde koolwaterstofstroom 18 en een verbruikte zure waterige fase (niet  
30 getoond).

Onafhankelijk van het feit of de eventuele zuurbehandelingsstap 17 wordt uitgevoerd, wordt een koolwaterstofvoeding 19 (welke de op gebruikelijke wijze gefiltreerde productstroom 16 of de met zuur behandelde stroom 18 of combinaties

daarvan kan zijn) naar een ionenuitwisselingszone 25 gevoerd, waar de verontreiniging bij aanwezigheid van een ionenuitwisselingsmedium uit de op geruikelijke wijze gefiltreerde stroom 16, 19 wordt verwijderd. Het behandelen van de op gebruikelijke wijze gefiltreerde koolwaterstofstroom 16, 19 met het ionenuitwisselingsmedium 25  
 5 geeft een gezuiverde koolwaterstofstroom 22 die geschikt is voor hydroverwerking. De gezuiverde koolwaterstofstroom 22 kan vervolgens naar een hydroverwerkingszone 23 worden gevoerd voor het verschaffen van waardevolle brandstofproducten 24. De verwijderde (of aan ionenuitwisseling onderworpen) verontreiniging wordt in figuur 1 weergegeven met verwijzingscijfer 9.

10 De volgende beschrijving richt zich eerst op het Fischer-Tropsch-proces zelf en gaat vervolgens verder met een bespreking van hydroverwerkingsreactoren en -omstandigheden. Daarna worden de aard van de verontreiniging in het algemeen en de specifieke problemen die zijn geassocieerd met de verstopping van het katalysatorbed van de hydroverwerking besproken voordat men zich richt op alternatieve  
 15 uitvoeringsvormen van de onderhavige ionenuitwisselingswerkwijzen.

#### Fischer-Tropsch-synthese

Een Fischer-Tropsch-proces kan worden uitgevoerd in de Fischer-Tropsch-  
 20 reactor die schematisch met verwijzingscijfer 13 in figuur 1 wordt getoond. De via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14 omvat een was-achtige fractie die lineaire koolwaterstoffen met een ketenlengte groter dan ongeveer  $C_{20}$  omvat. Als de Fischer-Tropsch-producten toegepast dienen te worden in  
 destillaatbrandstofsamenstellingen worden ze vaak verder verwerkt zodat ze een  
 25 geschikte hoeveelheid isoparaffinen bevatten voor het verbeteren van de verbrandingseigenschappen van de brandstof (vaak gekwantificeerd met het cetaangetal), alsook de eigenschappen van de brandstof bij lage temperatuur (b.v. vloeipunt, troebelingspunt en verstoppingspunt van het koude filter).

Bij een Fischer-Tropsch-proces worden door het in contact brengen van het  
 30 synthesegas 11 (soms "syngas" genoemd), dat een mengsel van  $H_2$  en CO omvat, met een Fischer-Tropsch-katalysator onder geschikte reactie-omstandigheden vloeibare en gasvormige koolwaterstoffen gevormd. De Fischer-Tropsch-reactie wordt gewoonlijk uitgevoerd bij een temperatuur die varieert van ongeveer 149 tot  $371^\circ C$  (300 tot

700°F), waarbij een temperatuurtraject dat de voorkeur heeft ongeveer 204 tot 228°C (400 tot 550°F) bedraagt; een druk die varieert van ongeveer 0,7 tot 41 bar (10 tot 600 psia), waarbij een druktraject dat de voorkeur heeft ongeveer 2 tot 21 bar (30 tot 300 psia) bedraagt; en een katalysator-ruimtesnelheid die varieert van ongeveer 100 tot 10.000 cm<sup>3</sup>/g/uur, waarbij een ruimtesnelheid die de voorkeur heeft varieert van ongeveer 300 tot 3000 cm<sup>3</sup>/g/uur.

De via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14 kan producten omvatten met koolstofgetallen die variëren van C<sub>1</sub> tot C<sub>200+</sub>, met het grootste gedeelte van de producten in het traject van C<sub>5</sub>-C<sub>100</sub>. Een Fischer-Tropsch-reactie kan worden uitgevoerd in een verscheidenheid van reactortypes, waaronder reactoren met een vast bed die een of meer katalysatorbedden omvatten, suspensiereactoren, reactoren met een gefluidiseerd bed of een combinatie van deze reactortypes. Dergelijke reactieprocessen en reactoren zijn bekend en gedocumenteerd in de literatuur.

In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding omvat de Fischer-Tropsch-reactor 13 een reactor van het suspensietype. Dit type reactor (en proces) vertoont verbeterde warmte- en massaoverdrachtseigenschappen en kan dus voordeel hebben van de sterk exotherme kenmerken van een Fischer-Tropsch-reactie. Een suspensiereactor geeft paraffinische koolwaterstoffen met een betrekkelijk hoog molecuulgewicht als een kobalt-katalysator wordt toegepast. Bij het in bedrijf zijn wordt een syngas, dat een mengsel van waterstof (H<sub>2</sub>) en koolmonoxide (CO) omvat, als derde fase naar boven geborreld door de suspensie in de reactor en is de katalysator (in deeltjesvorm) gedispergeerd en gesuspendeerd in de vloeistof. De molverhouding van het waterstofreagens tot het koolmonoxide-reagens kan variëren van ongeveer 0,5 tot 4, maar gewoonlijk ligt deze verhouding in het traject van ongeveer 0,7 tot 2,75. De suspenseervloeistof omvat niet alleen de reagentia voor de synthese, maar ook de koolwaterstofproducten van de reactie, en deze producten bevinden zich in de vloeibare toestand bij de reactie-omstandigheden.

Geschikte Fischer-Tropsch-katalysatoren omvatten een of meer katalytische metalen uit Groep VIII, zoals Fe, Ni, Co, Ru en Re. De katalysator kan een promotor omvatten. In sommige uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding omvat de Fischer-Tropsch-katalysator effectieve hoeveelheden kobalt en een of meer van de elementen Re, Ru, Pt, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg en La op een geschikt anorganisch dragermateriaal. In het algemeen ligt de hoeveelheid kobalt die aanwezig is in de

katalysator tussen ongeveer 1 en 50 gewichtsprocent, gebaseerd op het totale gewicht van de katalysatorsamenstelling. Voorbeelden van dragermaterialen omvatten vuurvaste metaaloxiden, zoals aluminiumoxide, siliciumdioxide, magnesiumoxide en titaanoxide, of mengsels daarvan. In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding omvat het dragermateriaal voor een kobalt bevattende katalysator titaanoxide. De promotor van de katalysator kan een basisch oxide zoals  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  en  $\text{TiO}_2$  zijn, hoewel promoters ook  $\text{ZrO}_2$ , edelmetalen zoals Pt, Pd, Ru, Rh, Os en Ir, muntmetalen zoals Cu, Ag en Au; en andere overgangsmetalen zoals Fe, Mn, Ni en Re kunnen omvatten.

10 Bruikbare katalysatoren en de bereiding daarvan zijn bekend en illustratieve, maar niet-beperkende, voorbeelden kunnen bijvoorbeeld worden gevonden in het Amerikaanse octrooischrift 4568663.

Iedere  $\text{C}_{5+}$  koolwaterstofstroom die is verkregen uit een Fischer-Tropsch-proces kan geschikt worden behandeld onder toepassing van de onderhavige werkwijze. Gebruikelijke koolwaterstofstromen omvatten, afhankelijk van de configuratie van de Fischer-Tropsch-reactor, een  $\text{C}_5$ -700°F stroom en een was-achtige stroom die kookt bij een temperatuur hoger dan ongeveer 550°F. In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding wordt de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14 direct zonder fractionering uit de reactor 13 gewonnen. Als een fractioneringsstap (niet getoond in figuur 1) wordt uitgevoerd bij de producten die de Fischer-Tropsch-reactor 13 verlaten is het product van de fractioneringsstap dat de voorkeur heeft een bodemfractie.

25 Hydroverwerking van de aan een ionenuitwisseling onderworpen Fischer-Tropsch-reactieproducten

De productstroom 14 van de Fischer-Tropsch-reactor 13 kan worden onderworpen aan een hydroverwerkingsstap. Deze stap kan worden uitgevoerd in de hydroverwerkingsreactor die schematisch met verwijzingscijfer 23 in figuur 1 wordt getoond. De uitdrukking "hydroverwerking" zoals hierin wordt gebruikt heeft betrekking op ieder van een aantal werkwijzen waarbij de producten van de Fischer-Tropsch-synthesereactie die zijn geproduceerd met reactor 13 worde behandeld met een

waterstof bevattend gas; dergelijke werkwijzen omvatten hydro-ontwassen, hydrokraken, hydro-isomerisatie, hydrobehandelen en hydrofinishen.

Zoals hierin wordt gebruikt hebben de uitdrukkingen "hydroverwerking", "hydrobehandelen" en "hydroisomerisatie" hun gebruikelijke betekenis en worden werkwijzen beschreven die bekend zijn bij de deskundige. Hydrobehandelen heeft  
5       betrekking op een katalytisch proces, dat gewoonlijk wordt uitgevoerd bij aanwezigheid van vrije waterstof, waarbij het primaire doel het verzadigen van alkenen en het verwijderen van oxygeneringsproducten uit de voeding naar de hydroverwerkingsreactor is. Oxygeneringsproducten omvatten alcoholen, zuren en  
10       esters. Daarnaast wordt tevens alle zwavel die kan zijn toegevoerd toen de koolwaterstofstroom in contact werd gebracht met een gezwavelde katalysator verwijderd.

In het algemeen kunnen hydroverwerkingsreacties de ketenlengte van de afzonderlijke koolwaterstofmoleculen in de voeding die wordt hydroverwerkt  
15       verkleinen ("kraken" genoemd) en/of het isoparaffine-gehalte ten opzichte van de aanvankelijke waarde in de voeding verhogen ("isomerisatie" genoemd). In de uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding geven de hydroverwerkingsomstandigheden die worden toegepast in de hydroverwerkingsstap 23 een productstroom 24 die rijk is aan C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> koolwaterstoffen, en met reactie-  
20       omstandigheden die zijn gekozen voor het geven van de gewenste eigenschappen bij lage temperatuur (b.v. vloeipunt, troebelingspunt en verstoppingspunt van het koude filter). Hydroverwerkingsomstandigheden in zone 23 waarbij betrekkelijk grote hoeveelheden C<sub>1-4</sub> producten worden gevormd hebben in het algemeen geen voorkeur. Omstandigheden waarbij C<sub>20+</sub> producten met een voldoende isoparaffine-gehalte  
25       worden gevormd voor het verlagen van het smeltpunt van de was en/of de zware fractie (zodanig dat de vaste deeltjes groter dan 10 micron eenvoudiger worden verwijderd via gebruikelijke filtratie) hebben eveneens de voorkeur.

In sommige uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kan het wenselijk zijn om de mate van kraken van de grote koolwaterstofmoleculen tot een minimum te  
30       beperken en in deze uitvoeringsvormen is een doel van de hydroverwerkingsstap 23 de omzetting van onverzadigde koolwaterstoffen in ofwel volledig ofwel gedeeltelijk gehydrogeneerde vormen. Een verder doel van de hydroverwerkingsstap 23 in deze

uitvoeringsvormen is het verhogen van het isoparaffine-gehalte van de stroom ten opzichte van de beginwaarde van de voeding.

De hydroverwerkte productstroom 24 kan eventueel worden gecombineerd met koolwaterstoffen uit andere bronnen zoals gasoliën, smeeroliematerialen, poly-alfa-  
5 alkenen met een hoog vloeipunt, voetoliën (olie die is afgescheiden van een olie- en was-mengsel), synthetische wassen zoals normale alfa-alkeen-wassen, slakwassen, ontoliede assen en microkristallijne wassen.

Hydroverwerkingskatalysatoren zijn bekend uit de stand der techniek. Zie bijvoorbeeld de Amerikaanse octrooischriften 4347121, 4810357 en 6359018 voor  
10 algemene beschrijvingen van hydroverwerking, hydroisomerisatie, hydrokraken, hydrobehandelen enz., en gebruikelijke katalysatoren die worden toegepast bij dergelijke werkwijzen.

#### Verontreiniging en verstopping van het katalysatorbed van de hydroverwerking

15

Zoals hiervoor is vermeld kan de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14, 16 verstopping veroorzaken van katalysatorbedden in een hydroverwerkingsreactor als gevolg van verontreinigingen, deeltjesvormige verontreiniging, oplosbare verontreiniging, aankoekmiddelen en/of verstopping-  
20 precursors die aanwezig zijn in de stroom 14, 16. De uitdrukkingen deeltjes, deeltjesvormige verontreiniging, oplosbare verontreiniging, aankoekmiddelen en verstopping-precursors worden onderling uitwisselbaar toegepast in de onderhavige beschrijving, maar het fenomeen wordt in het algemeen aangeduid als "verontreiniging", waarbij men dient te bedenken dat de entiteit die het katalysatorbed  
25 van de hydroverwerking uiteindelijk verstopt op enig moment voor de verstoppingsgebeurtenis oplosbaar kan zijn in de voeding. De verstoppingsgebeurtenis is een resultaat van de verontreiniging (die uiteindelijk deeltjesvormig wordt), die door de katalysatorbedden van de hydroverwerkingsreactor uit de hydroverwerkingsvoeding wordt gefiltreerd. Volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding wordt een  
30 katalytische filterstap 20 toegepast voor het verwijderen van oplosbare verontreiniging, aankoekmiddelen en verstopping-precursors uit de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14, 16, zodat verstopping van de katalysatorbedden van de hydroverwerkingsreactor 23 in hoofdzaak wordt vermeden.

Het kan voordelig zijn om de verontreiniging in het algemeen aan te spreken voordat de details van het onderhavige katalytische filtratieproces worden besproken. De verontreiniging van de eparaaffinische Fischer-Tropsch-productstroom 14, 16 kan afkomstig zijn van een verscheidenheid van bronnen en in het algemeen zijn in de stand der techniek werkwijzen bekend om ten minste enkele van de vormen van de verontreiniging aan te pakken. Deze werkwijzen omvatten bijvoorbeeld scheiding, isolatie, niet-katalytische (gebruikelijke) filtratie en centrifugeren. Inerte verontreinigingen zoals stikstof en helium kunnen gewoonlijk worden getolereerd en er wordt geen speciale behandeling vereist.

10 In het algemeen is de aanwezigheid van verontreinigingen zoals mercaptanen en andere zwavel bevattende verbindingen, halogeen-, selenium-, fosfor- en arseenverontreinigingen, kooldioxide, water en/of zure niet-koolwaterstofgassen in het aardgas 10 of syngas 11 echter ongewenst en daarom worden ze bij voorkeur uit de syngasvoeding verwijderd voordat een synthesesreactie in de Fischer-Tropsch-reactor 13 wordt uitgevoerd. Een werkwijze die bekend is uit de stand der techniek omvat het isoleren van de methaan (en/of ethaan en zwaardere koolwaterstoffen) component in het aardgas 10 in een de-methaniseerinrichting en het vervolgens ontzwavelen van het methaan voordat dit naar een gebruikelijke syngas-generator wordt gevoerd voor het verschaffen van het synthesegas 11. In een andere werkwijze volgens de stand der techniek kunnen ZnO-beschermingsbedden worden toegepast en dit kan zelfs de 20 manier zijn die de voorkeur heeft voor het verwijderen van zwavelverontreinigingen.

Deeltjesvormige verontreiniging wordt gewoonlijk aangepakt door middel van gebruikelijk filtreren. Deeltjes zoals fijne katalysatordeeltjes die worden geproduceerd in Fischer-Tropsch-reactoren met een suspensie- of gefluïdiseerd bed kunnen bij sommige werkwijzen worden gefiltreerd met in de handel verkrijgbare filtersystemen 25 (in een eventuele filterstap 15) als de deeltjes groter zijn dan ongeveer 10 micron, en bij andere groter dan ongeveer een micron. Het deeltjesgehalte van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14, 16 (en in het bijzonder de was-achtige fractie daarvan) is in het algemeen laag, gewoonlijk lager dan ongeveer 500 ppm op 30 gewichtsbasis en soms lager dan ongeveer 200 ppm op gewichtsbasis. De grootte van de deeltjes is in het algemeen kleiner dan ongeveer 500 micron qua diameter en vaak kleiner dan ongeveer 250 micron qua diameter. In de context van deze beschrijving

passeert een deeltje kleiner dan ongeveer 500 micron qua diameter door een zeef met een meshgrootte van 500 micron.

De onderhavige uitvinders hebben echter gevonden dat zelfs na een gebruikelijke filtratie een significante hoeveelheid verontreiniging kan achterblijven in een  
5 paraffinische Fischer-Tropsch-productstroom. Die verontreiniging heeft gewoonlijk een hoog metaalgehalte. Zoals hiervoor is beschreven leidt deze verontreiniging gewoonlijk tot een verstoppingsprobleem als deze niet wordt gecontroleerd. Een resultaat van de verstopping is een lagere levensduur van de hydroverwerkingskatalysator.

De verontreinigingen (inclusief metaaloxiden) die worden geëxtraheerd uit de via  
10 Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom 14, 16, volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding, kunnen zowel een organische component alsook een anorganische component hebben. De organische component kan een element-gehalte hebben welke ten minste een van de elementen koolstof, waterstof, stikstof, zuurstof en zwavel (C, H, N, O respectievelijk S) omvat. De anorganische component kan ten  
15 minste een van de elementen aluminium, kobalt, titanium, ijzer, molybdeen, natrium, zink, tin en silicium (Al, Co, Ti, Fe, Mo, Na, Zn, Sn respectievelijk Si) omvatten.

#### Ionenuitwisselingbehandeling van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom

20

Voor zover de uitvinders weten zijn tot nu toe geen ionenuitwisselingstechnieken toegepast voor het zuiveren en/of verwijderen van verontreiniging uit een was-achtige Fischer-Tropsch productstroom. Ionenuitwisselingstechnieken waarvan wordt  
aangenomen dat deze geschikt zijn voor toepassing in de onderhavige  
25 uitvoeringsvormen omvatten de toepassing van polymeerharsen voor ionenuitwisseling en kleisoorten voor ionenuitwisseling.

Het ionenuitwisselingsproces wordt conceptueel in de figuren 2A-B geïllustreerd. In figuur 2A is de ionenuitwisseling een proces waarbij een geladen species 26 wordt  
30 verwijderd uit de oplossing waarin deze is opgelost door te wedijveren met een ion met een overeenkomende lading 27 voor plaatsen met een tegengestelde lading 28 (aangeduid als bevestigingsplaatsen) die zich op een harskorrel of stationaire fase 29 bevinden. De plaats van de tegengestelde lading 28 kan worden aangeduid als een functionele groep. In het onderhavige ionenuitwisselingsproces wordt het gewenst om

de geladen species 26 uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom te verwijderen en dit gebeurt door de geladen species 26 uit te wisselen tegen een ion met een overeenkomende lading 27, waarvan de aanwezigheid in de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom ofwel onschadelijk is, ofwel die gemakkelijker wordt  
5 verwijderd in een latere verwerkingsstap. In het voorbeeld dat wordt weergegeven in de figuren 2A-B is de geladen species 26 een positief geladen species en is de functionele groep 28 een negatief geladen species, maar deze ladingen kunnen worden omgekeerd zodat de geladen species 26 negatief geladen is en de functionele groep 28 positief geladen is.

10 De ionenuitwisselingsharsen 29 die geschikt hierin worden toegepast kunnen een in water oplosbare, copolymere matrix omvatten waaraan een veelheid van actieve ionenuitwisselingsplaatsen 28 is gebonden. De ionenuitwisselingsplaatsen (of functionele groepen 28) kunnen ofwel kation-uitwisselingsresten ofwel anion-  
15 uitwisselingsresten zijn. Kation-uitwisselingsresten zijn in het algemeen sterk of zwak zure groepen, zoals sulfonzuur-, carbonzuur-, fosforzuur- of dergelijke groepen. Anion-uitwisselingsgroepen zijn in het algemeen sterk of zwak basische groepen, zoals tertiaire amine-, quaternaire ammonium-, fosfonium-, sulfonium- en dergelijke groepen. De hars bevat in het algemeen een voldoende aantal ionenuitwisselingsgroepen voor het verlenen van een concentratie aan  
20 ionenuitwisselingsplaatsen in het traject van ongeveer 0,5 to ongeveer 12 meq/gram droge hars en in sommige gevallen ongeveer 4 tot ongeveer 5,5 meq/gram droge hars. Kation-uitwisselingsplaatsen kunnen cheleerplaatsen zijn die worden aangetrokken tot coördinatiecomplexen of die coördinatiecomplexen kunnen vormen met de ionenuitwisselingsplaatsen van de verontreiniging die verwijderd dient te worden uit de  
25 Fischer-Tropsch-koolwaterstofstroom.

De kation-uitwisselingsharsen zijn in staat tot het uitwisselen van kationen. Dit vermogen wordt mogelijk gemaakt door functionele zuur-zijgroepen aan de hoofdpolymeerketen van de ionenuitwisselingshars. Gebruikelijke functionele groepen in kation-uitwisselingsharsen zijn carbonzuur- en/of sulfogroepen. De anion-  
30 uitwisselingsharsen zijn die, die in staat zijn tot het uitwisselen van anionen; een vermogen dat wordt verschaft door functionele ammonium- of amine-zijgroepen aan de hoofdketen van het harspolymeer. Polymeren (die ook aangeduid kunnen worden als "harsen") met beide soorten groepen vallen binnen de omvang van de

uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding. Dergelijke harsen zijn in staat tot het uitwisselen, en dus verwijderen, van zowel kationische als anionische verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwatersofstroom.

de aard van de polymere achtergrond is niet bijzonder kritiek voor het  
5 ionenuitwisselingsproces zolang het verkregen polymeer niet in water oplosbaar is. Dienovereenkomstig kan het polymeer een fenol-, polyetheen-, styreen- of acrylpolymeer zijn, of ieder ander type dat actieve ionenuitwisselingsplaatsen bevat of kan bevatten. Bijvoorbeeld zijn synthetische ionenuitwisselingsharsen zoals polyfenol-formaldehyde-, polyacryl- of polymethacrylzuur of -nitril, amine-epichloorhydrine-  
10 harsen, entpolymeren van styreen aan polyetheen of polypropreen, poly(2-chloormethyl-1,3-butadien)- en in het bijzonder poly(vinylaromatische) harsen zoals die welke worden verkregen uit styreen, alfa-methylstyreen, chloorstyreen, chloormethylstyreen, vinyltolueen, vinylnaftaleen of vinylpyridine, waarbij alle harsen geschikt zijn verknoopt om ze onoplosbaar te maken in het oplosmiddelmedium waarmee ze in  
15 contact komen en die de gewenste ionenuitwisselingsplaatsen bevatten, geschikte synthetische harsen voor het polymeerskelet van de ionenuitwisselingsharsen van de onderhavige uitvoeringsvormen. Van de bekende polymeriseerbare mono-ethenisch onverzadigde monomeren zijn de monovinylideen-aromaten, zoals styreen en met monoalkyl gesubstitueerde styrenen, zoals monovinyltolueen, ethylvinylbenzeen en  
20 vinylnaftaleen, voorbeelden van polymeren.

De polymeren volgens de onderhavige uitvoeringsvormen zijn verknoopte polymeren die gevormd kunnen zijn door de additie-copolymerisatie van een polymeriseerbaar mono-ethenisch onverzadigd monomeer of een mengsel van een dergelijk monomeer met een verknopingsmiddel. Gewoonlijk is het verknopingsmiddel  
25 een polyethenisch onverzadigd monomeer zoals divinylbenzeen. Voorbeelden van verknopingsmiddelen omvatten polyvinylideen-aromaten, zoals divinylbenzeen, divinyltolueen, divinylxyleen, divinylnaftaleen, trivinylbenzeen, divinyl-difenylether, divinyl-difenyldisulfon en diisopropenylbenzeen; ethyleenglycoldimethacrylaat en divinylsulfide, met de polyvinylideen-aromaten, in het bijzonder divinylbenzeen.

30 De ionenuitwisselingsharsen die geschikt zijn voor toepassing in de uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kunnen ofwel van het macroporeuze type ofwel het geltype zijn die bekend zijn uit de stand der techniek. Korrels van een hars van het geltype hebben bijvoorbeeld een beschikbaar oppervlak voor

ionenuitwisselingsplaatsen dat vrijwel gelijk is aan het buitenoppervlak van de korrel. Korrels van een hars van het macroporeuze type hebben echter een beschikbaar oppervlak dat zowel het buitenoppervlak van de harskorrel alsook een extra oppervlak dat wordt gevormd door kleine kanalen die doordringen in de structuur van de harskorrel omvat. Het netwerk van kanalen in de harskorrel draagt bij aan, of definieert, de porositeit van de korrel. De uitdrukking "macroporeus" betekent dat de harskorrel poriën of holtes heeft die aanwezig zijn in de harsstructuur die groot genoeg zijn zodat de verontreiniging die wordt meegevoerd in de Fischer-Tropsch-koolwaterstofstroom kan binnengaan. De zogenaamde harsen van het "geltype" bevatten gewoonlijk geen poriën of holtes.

Volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kunnen de harskorrels iedere vorm hebben, maar in het algemeen zijn ze ofwel bolvormig, schijfvormig, cilindrisch, inclusief holle cilinders, of in het algemeen langwerpige, zoals een vezel. In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding zijn de harskorrels bolvormig en hebben ze een diameter van ongeveer 35-75 micron.

Geschikte polymeriseerbare mono-ethenisch onverzadigde monomeren, verknopingsmiddelen, katalysatoren, polymerisatie-media en werkwijzen voor de bereiding van het verknoopte additie-copolymeer in een geschikte deeltjesvorm zijn bekend uit de stand der techniek. Voorbeelden van macroporeuze, sterk zure uitwisselingsharsen zijn de gesulfoneerde styreen-divinylbenzeen-copolymeren die in de handel verkrijgbaar zijn onder de handelsnamen AMBERLYST 15, AMBERLYST XN1005, AMBERLYST XN1010 en DOWEX MSC-1. Zuurharsen met een gemiddelde sterkte zijn eveneens vermeld, zoals die welke functionele fosfon- of arsongroepen bevatten.

In de handel verkrijgbare kation-uitwisselingsharsen omvatten verder DOWEX 50WX2, 50WX4, DOWEX HGR, DOWEX HCR, DOWEX MWC-1 en DOWEX CCR-2.

Macroporeuze, zwak zure harsen omvatten die met functionele groepen welke fenolgroepen, fosfongroepen of carbongroepen kunnen zijn. Enkele gebruikelijke zwak zure harsen zijn die welke zijn verkregen door het verknopen van acryl-, methacryl- of maleïnezuurgroepen met behulp van een verknopingsmiddel zoals ethyleendimethacrylaat of divinylbenzeen. DUOLITE C-464 is een handelsnaam die wordt toegepast bij een hars met functionele carbongroepen.

Tot de macroporeuze, sterk basische harsen behoren die welke quaternaire ammoniumgroepen bevatten als zijngroepen van een poly(styreendivinybenzeen)-matrix. AMBERLYST A26, AMBERLYST 27 en DOWEX MSA-1 zijn handelsnamen van sterk basische harsen met naar verluid een amine-functionaliteit die is verkregen van trimethylamine. DOWEX MSA-2 is een handelsnaam van een macroporeuze, sterk basische hars waarvan is vermeld dat deze een amine-functionaliteit heeft die is verkregen van dimethylethanolamine.

Macroporeuze, zwak basische anion-uitwisselingsharsen bevatten in het algemeen functionele groepen die zijn verkregen van primaire, secundaire of tertiaire aminen of mengsels van dergelijke functionaliteiten. Functionele aminegroepen worden verkregen uit condensatieproducten van alifatische polyaminen met formaldehyde of met alkyldihalogeniden of met epichloorhydrine, zoals die met de handelsnamen DOWEX WGR en DOWEX WGR-2. Andere macroporeuze, zwak basische harsen worden bereid door de reactie van een amine of polyamine met korrels van gechloormethyleerd styreen-divinybenzeen-copolymeer, zoals DOWEX MWA-1, DOWEX 66 en AMBERLYST A21.

In de handel verkrijgbare anion-uitwisselingsharsen omvatten verder DOWEX SBR, DOWEX SBRP, DOWEX 11, DOWEX SAR en DOWEX MWA-1.

In een uitvoeringsvorm van de onderhavige uitvinding is de geladen species die uit de Fischer-Tropsch-koolwaterstofstroom verwijderd dient te worden een aluminium-kation, is het ion met een overeenkomende lading ofwel het  $H^+$ - of  $Na^+$ -kation en is de functionele groep een  $SO_3^-$ -ion. De werkwijze van het sulfoneren, hetgeen de werkwijze is voor het introduceren van functionele  $SO_3^-$ -groepen in de structuur van de synthetische hars, is bekend uit de stand der techniek.

Volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kunnen kleimaterialen ook worden gebruikt als het ionenuitwisselingsmedium dat is aangebracht in de ionenuitwisselingszone. Zoals bekend is uit de stand der techniek kunnen kleimaterialen worden gedefinieerd als materialen met een deeltjesgrootte kleiner dan ongeveer 0,002 mm. Een klei is een soort mineraal met specifieke eigenschappen en kenmerken. Een soort klei dat bruikbaar is in de praktijk van uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding valt in de klasse van de kristallijne silikaat-kleisoorten. Er zijn twee fundamentele bouwblokken van deze soorten klei: de siliciumdioxide-tetraeder en de aluminium-octaeder. Deze bouwblokken worden tot lagen gevormd hetgeen leidt tot

de naam "gelaagde silikaatkleisoorten". De silicium-tetraederlaag wordt begrensd door lagen van horizontaal gekoppelde, tetraeder-vormige eenheden die bestaan uit een centraal vier-gecoördineerd siliciumatoom dat covalent is gebonden aan vier omgevende zuurstofatomen die in een tetraeder zijn aangebracht. De omgevende  
 5 zuurstofatomen zijn op hun beurt gebonden aan siliciumatomen in de buurt die dienen als inter-eenheid-bindingen die de laag bijeen houden. De octaederlaag wordt begrensd door eenheden van een centraal, zes-gecoördineerd aluminiumatoom dat is gebonden aan zes omgevende zuurstofatomen of hydroxylionen die in een octaeder zijn aangebracht.

10 Kleimaterialen van de onderhavige uitvinding kunnen een isomorfe substitutie ondergaan, waarbij een ion in een van de lagen wordt vervangen door een ander ion met een overeenkomende grootte maar misschien een andere valentie. Bijvoorbeeld kan een siliciumatoom in de silicium-tetraederlaag worden vervangen door een aluminiumatoom. Stoichiometrisch wordt  $\text{Si}_2\text{O}_4$  voor de substitutie  $\text{SiAlO}_4$  na de  
 15 substitutie, met als gevolg dat een neutraal geladen species een negatief geladen species wordt. Op overeenkomende wijze kan een aluminiumatoom in de aluminium-octaederlaag worden vervangen door een magnesiumatoom. Stoichiometrisch wordt  $(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{O}_2$   $(\text{OH})_2\text{AlMgO}_2$ . Opnieuw wordt een neutraal geladen species een negatief geladen species.

20 Kleimaterialen worden geclassificeerd volgens de cijfers en combinaties van de samenstellende structuureenheden, hetgeen de tetraedrische en octaedrische lagen, het aantal kation-substituties in iedere laag (isomorfe substitutie), de grootte en plaats van een lading in de laag en de aanwezigheid of afwezigheid van een kation in een tussenlaag zijn. Er worden twee algemene categorieën van kleimaterialen gedefinieerd  
 25 als zijnde ofwel 1:1 ofwel 2:1. Een 1:1-klei bestaat uit een tetraedrische laag voor iedere octaedrische laag; een 2:1-klei heeft twee tetraedrische lagen voor iedere octaedrische laag. Een voorbeeld van een 1:1-klei is kaolinet; voorbeelden van 2:1-kleisoorten zijn de smectieten, de mica's en de vermiculieten. Een voorbeeld van een mica is illiet en een voorbeeld van een smectiet is montmorilloniet. De structuur van kaolinet, een  
 30 voorbeeld van een 1:1-klei, en de structuur van montmorilloniet, een voorbeeld van een 2:1-klei, wordt getoond in figuur 3A respectievelijk 3B.

Montmorilloniet is van bijzonder belang voor de uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding vanwege zijn vermogen tot het uitwisselen van kationen. Dit is

besproken in een artikel van P. Bala et al. met de titel "Dehydration transformation in Ca-montmorillonite", Bull. Mater. Sci., deel 23, nr. 1 (februari 2000), blz. 61-67. Zoals hiervoor is besproken behoort montmorilloniet tot de smectiet-groep van kleimaterialen, die een laagstructuur van het 2:1-type hebben. Deze bestaat uit negatief geladen siliciumdioxide-lagen die bijeen worden gehouden door lading-egaliserende tegeningen zoals  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  en  $Ca^{2+}$ . De algemene chemische formule van montmorilloniet is  $(M_y^+ \cdot nH_2O)(Al_{4-y}Mg_y)Si_8O_{20}(OH)_4$ , waarbij M het kation van de tussenlaag ( $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  en  $Ca^{2+}$ ) is. Deze kationen van de tussenlaag egaliseren de negatieve ladingen die worden gegenereerd door de isomorfe substitutie van  $Mg^{2+}$  en  $Fe^{2+}$  voor  $Al^{3+}$  in de octaedrische lagen en  $Al^{3+}$  voor  $Si^{4+}$  in de tetraedrische lagen. Naast de kationen van de tussenlaag bevat de ruimte van de tussenlaag van de kleimaterialen van de smectiet-groep grote hoeveelheden watermoleculen, die tot het vermogen van dit materiaal tot het opzwellen in een waterig milieu leiden.

Volgens uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding kunnen kleimaterialen worden gebruikt voor het verwijderen van verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom. In het bijzonder kan een klei uit de smectiet-groep worden toegepast. Meer in het bijzonder kan de smectiet montmorilloniet worden toegepast.

## 20 Voorbeelden

De volgende voorbeelden illustreren verschillende manieren waarop een ionenuitwisselingswerkwijze kan worden toegepast voor het behandelen van een via Fischer-Tropsch-verkregen koolwaterstofstroom voordat de koolwaterstofstroom naar de hydroverwerking wordt gevoerd. De volgende voorbeelden worden gegeven voor het illustreren van uitvoeringsvormen van de onderhavige uitvinding en dienen niet te worden opgevat als beperkingen voor de omvang of de geest van de onderhavige uitvinding.

### 30 Voorbeeld 1

Ionenextractie van een Fischer-Tropsch-koolwaterstofstroom onder toepassing van een ionenuitwisselingshars

Dit voorbeeld geeft de resultaten van een ionenuitwisselingswerkwijze die wordt uitgevoerd bij een via Fischer-Tropsch verkregen paraffinische koolwaterstofstroom, waarbij de werkwijze wordt uitgevoerd onder toepassing van een in de handel verkrijgbare ionenuitwisselingshars. Voor de extractiestap met zuur werd de Fischer-Tropsch-productstroom gefiltreerd onder toepassing van gebruikelijke filtratietechnieken die bekend zijn bij de deskundige. De gefiltreerde Fischer-Tropsch-productstroom werd vervolgens in een kolf met ronde bodem waaraan een terugvloeiakoeler was bevestigd gemengd met de in de handel verkrijgbare ionenuitwisselingshars Dowex HCR-S (Dow Chemical). Het experiment werd uitgevoerd met verscheidene verschillende verhoudingen van de via Fischer-Tropsch verkregen was tot de ionenuitwisselingshars. Ieder mengsel werd een uur bij 100°C geroerd, zodat de was zich in de gesmolten toestand bevond.

De hoeveelheden verontreiniging in de Fischer-Tropsch-was werden vergeleken met de hoeveelheden in de paraffinische fase, welke opnieuw werd gemeten na de ionenuitwisselingsbehandeling. De elementen die de verontreiniging vormen, waarvoor de analyse werd uitgevoerd, omvatten aluminium, kobalt, ijzer, silicium, tin en zink. Tabel I toont de hoeveelheid van de verontreiniging die aanwezig is in de paraffinische fase nadat de Fischer-Tropsch-was was behandeld met de ionenuitwisselingshars:

Tabel I

Testmengsel	Elementaire verontreinigingen in de behandelde paraffinische Fischer-Tropsch-fase (ppm)					
	Al	Co	Fe	Si	Sn	Zn
Fischer-Tropsch-was (geen behandeling)	23	2	4	5	<1	<1
1 deel was: 4 delen water	25	2	1	<1	4	<1
1 was: 1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,1M)	2	<1	2	<1	<1	<1
1 deel was: 2 delen gesimuleerd reactiewater	25	2	1	<1	5	<1
3 delen was: 4 delen Dowex HCR-S	15	1	<1	2	3	<1
3 delen was: 5 delen Dowex HCR-S	6	<1	<1	<1	1	<1

De cijfers in het lichaam van de tabel vertegenwoordigen de hoeveelheid van een element die na extractie aanwezig is in de paraffinische fase. De techniek die werd toegepast voor het uitvoeren van de element-analyse was inductief gekoppelde plasma-atomaire emissie spectroscopie (ICP-AES). Bij deze techniek werd het monster in een vat van kwarts (ultrazuivere kwaliteit) gebracht, waaraan zwavelzuur werd toegevoegd, en het monster werd vervolgens 3 dagen in een programmeerbare moffeloven verast. Het veraste monster werd vervolgens gedigereerd met HCl teneinde dit voor de ICP-AES-analyse in een waterige oplossing om te zetten.

De gegevens uit tabel I tonen duidelijk dat er nog steeds verontreinigingen aanwezig zijn in een op gebruikelijke wijze gefiltreerde Fischer-Tropsch-productstroom, zelfs nadat die stroom was gefiltreerd, maar dat deze verontreinigingen in hoofdzaak waren verwijderd uit de paraffinische stroom nadat deze was geëxtraheerd met het verdunde waterige zuur. De gegevens tonen tevens dat de 3 delen was tot 5 delen Dowex HCR-S effectiever was bij het verwijderen van de verontreiniging dan het mengsel dat 3 delen was tot 4 delen Dowex HCR-S omvat.

### Voorbeeld 2

Ionenextractie van een Fischer-Tropsch-koolwaterstofstroom onder toepassing van een montmorilloniet-klei

In dit experiment werd een montmorilloniet-klei als het ionenuitwisselingsmedium toegepast. De resultaten worden getoond in tabel II:

Tabel II

Testmengsel	Elementaire verontreinigingen in de behandelde paraffinische Fischer-Tropsch-fase (ppm)					
	Al	Co	Fe	Si	Sn	Zn
Fischer-Tropsch-was (geen behandeling)	23	2	4	5	<1	<1
4 delen was: 1 deel Sud-Chemie KP10	12,9	<0,5	0,9	1,2	<0,5	<0,5
4 delen was: 1 deel Sud-Chemie K10	5,5	<0,8	2,1	4,8	<1,5	<1
4 delen was: 1 deel T. Actisil	3,8	<0,5	1,2	2,9	<10	<0,5

Tabel II demonstreert dat montmorilloniet-kleisoorten in staat zijn tot het verwijderen van verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen wasstroom, in het bijzonder met betrekking tot de kleisoorten Sud-Chemie K10 en T. Actisil.

5 Alle publicaties, octrooischriften en octrooiaanvragen die zijn geciteerd in deze aanvraag dienen in hun geheel in dezelfde mate alsof de beschrijving van elke afzonderlijke publicatie, octrooiaanvraag of octrooischrift in het bijzonder en afzonderlijk in zijn geheel als hierin ingelast dient te worden beschouwd als hierin ingelast te worden beschouwd.

10 Veel modificaties van de voorbeelden van de uitvoeringsvormen volgens de uitvinding die hiervoor zijn beschreven zullen duidelijk zijn voor de deskundige. Derhalve omvat deze uitvinding alle structuren en werkwijzen die binnen de omvang van de bijgevoegde conclusies vallen.

## Conclusies

1. Werkwijze voor het verwijderen van een verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom, waarbij de werkwijze omvat:
  - 5 (a) het uitvoeren van een Fischer-Tropsch proces met toepassing van een katalysator die kobalt omvat voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom;
  - (b) het naar een behandelzone voeren van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom;
  - 10 (c) het verschaffen van een ionenuitwisselingsmedium omvattende een verknoopte, ionenuitwisselende polymeerhars in de behandelzone;
  - (d) het in contact brengen van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom met het ionenuitwisselingsmedium in de behandelzone voor het verwijderen van de verontreiniging die Al omvat uit de via
  - 15 Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom; en
  - (e) het verwijderen van een gezuiverde stroom uit de behandelzone.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, waarbij de polymere hars een sterk zure uitwisselingshars is.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de polymere hars een styreen-
  - 20 divinylbenzeen-copolymeer is.
4. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 3, waarbij de ionenuitwisselingshars in de contactstap functionele sulfoniumgroepen bevat.
5. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 4, waarbij de verontreiniging afkomstig is van verwerkingsapparatuur stroomopwaarts.
- 25 6. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 5, waarbij de grootte van de veontreiniging zodanig is, dat de verontreiniging door een filter van 1,0 micron kan passeren.
7. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 6, waarbij de contactstap wordt uitgevoerd als een ladingsgewijze werkwijze.
- 30 8. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 7, waarbij de contactstap wordt uitgevoerd als een continue werkwijze.
9. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 8, die verder de stap omvat van het filteren van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom.

10. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 9, die verder de stap omvat van het destilleren van de Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom.
11. Werkwijze volgens een der conclusies 1 - 10, die verder de stap omvat van het naar een hydroverwerkingsstap voeren van de gezuiverde stroom.
- 5 12. Werkwijze volgens conclusie 11, waarbij door de contactstap het verstoppem van de katalysatorbedden in de hydroverwerkingsreactor in hoofdzaak wordt vermeden.
13. Werkwijze voor het verwijderen van verontreiniging uit een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom, waarbij de werkwijze omvat:
  - 10 (a) het naar een Fischer-Tropsch-reactor voeren van een syngas voor het produceren van een via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom onder toepassing van een kobaltkatalysator;
  - (b) het filtreren van de via Fischer-Tropsch verkregen koolwaterstofstroom voor het produceren van een gefiltreerde koolwaterstofstroom;
  - 15 (c) het naar een behandelzone voeren van de gefiltreerde koolwaterstofstroom;
  - (d) het verschaffen van een ionenuitwisselingsmedium, dat een verknoopte, ionenuitwisselende polymeerhars omvat, in de behandelzone;
  - (e) het in contact brengen van de gefiltreerde koolwaterstofstroom met het ionenuitwisselingsmedium in de behandelzone voor het verwijderen van de  
20 verontreiniging die Al omvat uit de gefiltreerde koolwaterstofstroom;
  - (f) het verwijderen van een gezuiverde stroom uit de behandelzone; en
  - (g) het naar een hydroverwerkingsreactor voeren van de gezuiverde stroom.

*Fig 1*

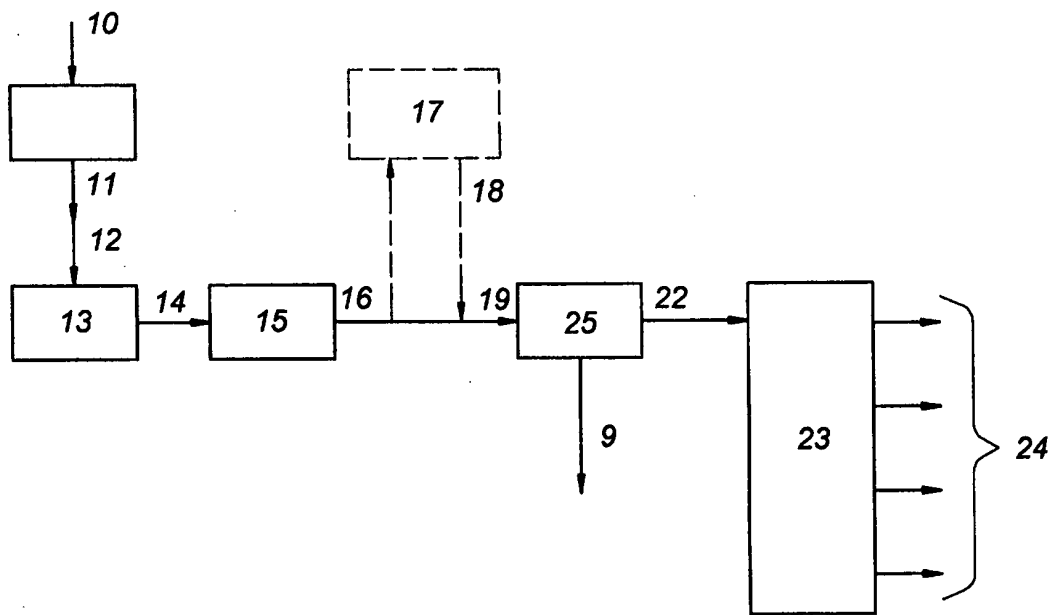


Fig 2a

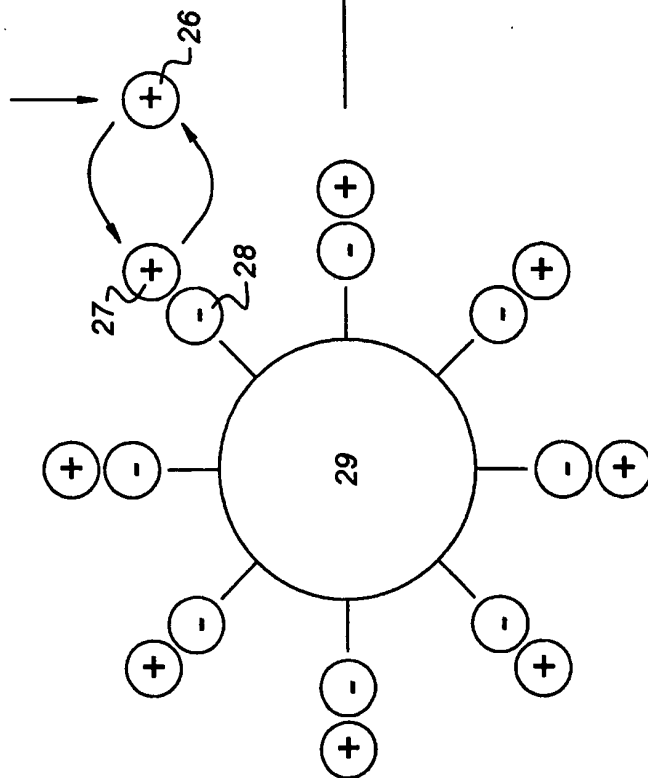


Fig 2b

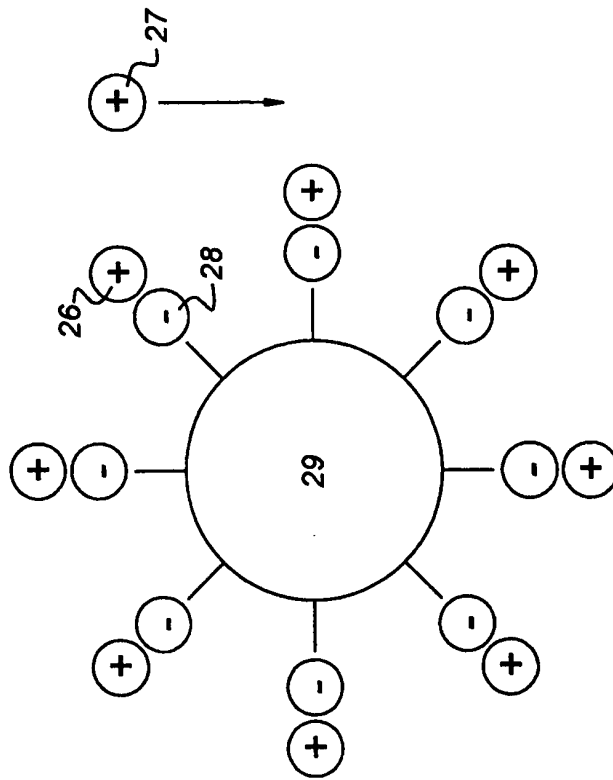
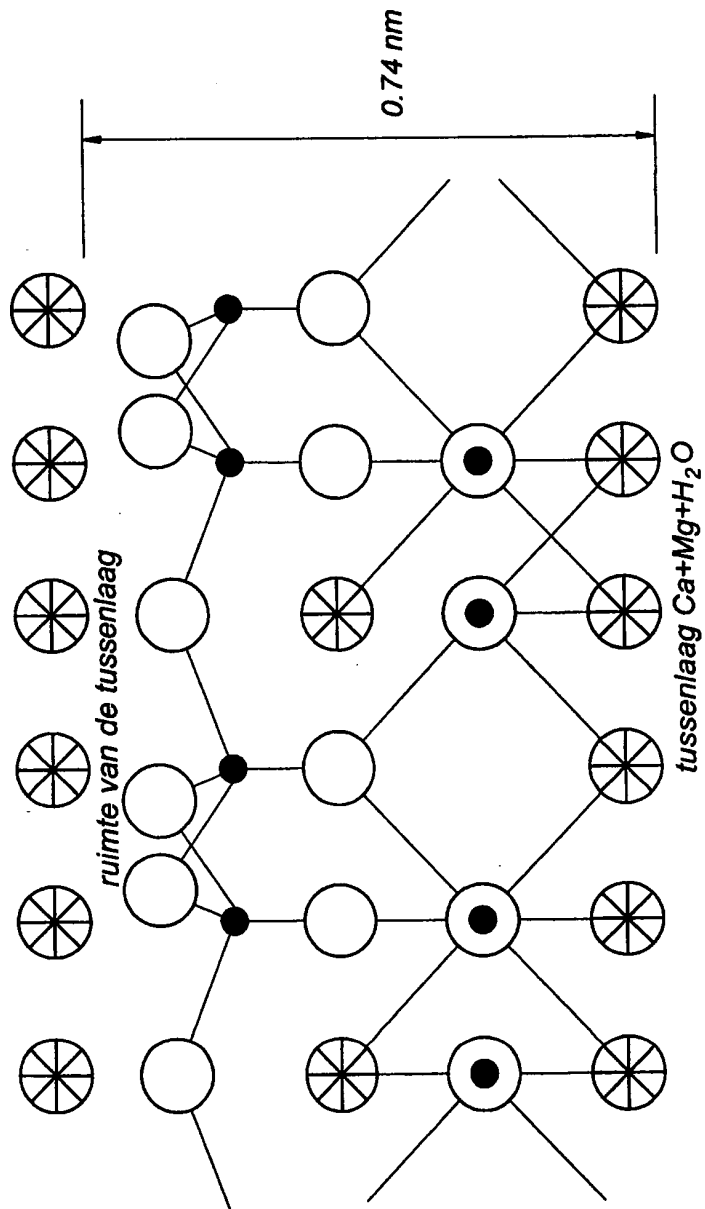
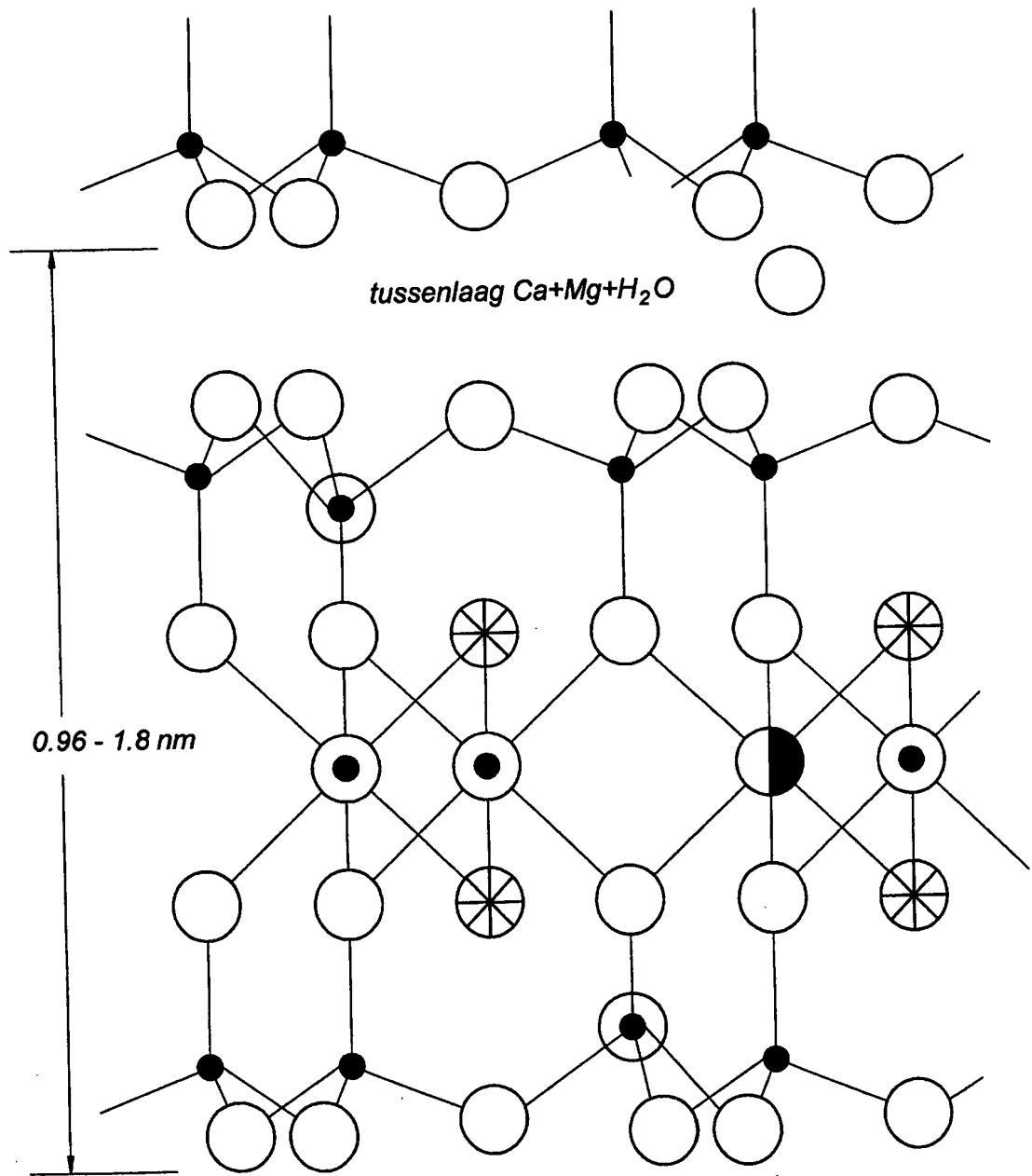


Fig 3a



*Fig 3b*



Octrooiaanvraag Nr: 1026564

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie <sup>1</sup>	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
X	US 3373180 A (MONSANTO), 12 maart 1968 * het gehele document *	1-3, 12-20	C10G25/02 C07C7/12 C10G67/06
Y	US 5827903 A (US DEPT ENERGY), 27 oktober 1998 * samenvatting *	1-23	Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7
Y	US 4605678 A (MOBIL OIL), 12 augustus 1986 * kolom 5 regels 45-68 *	1-23	C10G C07C
Y	US 4136021 A (MOBIL OIL), 23 januari 1979 * het gehele document *	1-5, 12-23	
Y	EP 11484 A (BP PETROLEUM), 28 mei 1980 * het gehele document *	1-5, 12-23	Computerbestanden EPODOC WPI
Y	US 5976358 A (EXXON), 2 november 1999 * het gehele document *	1-5, 12, 14-23	
Y	US 5082569 A (UOP), 21 januari 1992 * het gehele document *	1-23	

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

Omvang van het onderzoek: volledig

Onderzochte conclusies:

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: <sup>2</sup>

Datum waarop het onderzoek werd voltooid: 16 augustus 2005

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

<sup>1</sup> Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.



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



Categorie van de vermelde literatuur:

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

**AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1026564**

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

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 17 augustus 2005.

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift		datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US3373180	A	1968-03-12	FR1528417 A	1968-06-07
			GB1176723 A	1970-01-07
			DE1618719 B1C2	1972-05-31
US5827903	A	1998-10-27		
US4605678	A	1986-08-12		
US4136021	A	1979-01-23	US3994978 A	1976-11-30
EP0011484	A1B1	1980-05-28	JP55067382 A	1980-05-21
			AU5208479 A	1980-05-22
			ZA7905613 A	1981-05-27
			CA1128219 A1	1982-07-20
			AU532164 B2	1983-09-22
			DE2966230D D1	1983-11-03
US5976358	A	1999-11-02	WO9814402 A1	1998-04-09
			CA2266433 A1	1998-04-09
			AU4809397 A	1998-04-24
			NO991628 A	1999-04-06
			EP0931021 A1A4	1999-07-28

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



In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
		BR9712176 A	1999-08-31
		CN1232437 A	1999-10-20
		JP2001501663T T	2001-02-06
		AU730026 B2	2001-02-22
US5082569 A	1992-01-21		

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

