



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.07.75 (P. 181717)

Pierwszeństwo: 01.07.74 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 05.06.76

Opis patentowy opublikowano: 31.10.1979

Int. Cl.² C10G 1/04

Twórcy wynalazku: John David McCollum, Leonard Michael Quick

Uprawniony z patentu: Standard Oil Company, Chicago (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób odzyskiwania ze stałych materiałów węglowych wyżej jakościowych produktów

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób odzyskiwania produktów węglowodorowych wyższej jakości z zawierającego węgiel materiału, takiego jak piaski nasycone olejem łupkowym, piaski smołowe, miały węglowe i frakcje węglowodorowe, przez kontaktowanie stałego materiału węglowego z wodą w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem.

Obiecującą metodą odzyskiwania węglowodorów z materiałów węglowych jest sposób zwany ekstrakcją zagęszczonym płynem. Ekstrakcja zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach jest stosunkowo mało zbadaną dziedziną. Podstawowe zasady ekstrakcji zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach podano w monografii P. F. M. Paul'a i W. S. Wise'a „The Principles of Gas Extraction” Londyn, 1971, zwłaszcza w rozdziałach I—IV tej publikacji. Przez zagęszczony płyn rozumie się ciecz lub zagęszczony gaz, o gęstości zbliżonej do cieczy.

Ekstrakcja zagęszczonym płynem zależy od zmian właściwości płynu, zwłaszcza od zmian gęstości płynu w zależności od ciśnienia. W temperaturach niższych od temperatury krytycznej gęstość płynu jest funkcją ciśnienia. Ostra zmiana gęstości związana jest z przejściem para — ciecz. W temperaturach powyżej temperatury krytycznej płynu, jego gęstość wzrasta prawie liniowo z ciśnieniem, to jest zgodnie z prawem gazów doskonałych, choć pod wyższymi ciśnieniami odchylenia od

2

liniowości są znaczne. Odchylenia takie są wyraźniejsze w temperaturze bliższej temperatury krytycznej, ale od niej wyższej.

Płyn utrzymywany w temperaturze niższej od krytycznej i pod ciśnieniem mniejszym od ciśnienia pary nasyconej tworzy dwie fazy w stanie równowagi, to jest ciecz X o gęstości C i opary Y o gęstości D. Ciecz o gęstości C wykazuje pewną zdolność rozpuszczania. W przypadku, gdy ten sam płyn znajduje się w konkretnej temperaturze wyższej od jego temperatury krytycznej i jest sprężony do gęstości C to, jak można oczekiwać, wykazuje on zdolność rozpuszczania podobną do zdolności rozpuszczania cieczy X o gęstości C. Podobną zdolność rozpuszczania można osiągnąć nawet w wyższej temperaturze przez większe sprężenie płynu do gęstości C. Z uwagi jednak na zachowanie się płynu w temperaturze bliskiej temperatury krytycznej, odbiegające od zachowania się płynu idealnego, dane zwiększenie ciśnienia powoduje większy wzrost gęstości płynu, gdy temperatura jest nieznacznie wyższa od krytycznej, niż w przypadku, gdy jest znacznie wyższa od temperatury krytycznej płynu.

Te proste rozważania sugerują, że przy danym ciśnieniu i w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej zagęszczonego płynu, zdolność rozpuszczania tego płynu powinna być tym większa im niższa jest temperatura oraz, że w danej temperaturze wyższej od temperatury krytycznej za-

gęszczonego płynu, zdolność rozpuszczania zagęszczonego płynu powinna być tym większa im wyższe jest ciśnienie.

Chociaż tę użyteczną cechę zdolności rozpuszczania stwierdzono dla płynów o temperaturze wyższej od temperatury krytycznej płynu, to utrzymywanie fazy rozpuszczalnika w temperaturze wyższej od krytycznej nie ma istotnego znaczenia, konieczne jest jedynie utrzymywanie płynu pod ciśnieniem na tyle dużym, aby gęstość była duża. I tak, ciecze i gazy utrzymywane pod wysokimi ciśnieniami i wykazujące gęstości podobne do cieczy są użytecznymi rozpuszczalnikami w procesach ekstrakcji zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach.

Zasada oddzielania metodą ekstrakcji zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach polega na kontaktowaniu substratu z zagęszczonym sprężonym płynem w podwyższonej temperaturze, rozpuszczeniu materiału z substratu w fazie płynnej, oddzieleniu fazy płynnej zawierającej rozpuszczony materiał oraz rozprężeniu wydzielonej fazy płynnej do ciśnienia, przy którym znika zdolność rozpuszczania płynu i rozpuszczany materiał oddziela się w postaci ciała stałego lub cieczy.

Opierając się na doświadczalnych zależnościach można wyciągnąć pewne ogólne wnioski dotyczące warunków, w których osiąga się dużą rozpuszczalność substratów w zagęszczonych, sprężonych płynach. Na przykład, efekt rozpuszczania zagęszczonego, sprężonego płynu zależy od fizycznych właściwości płynnego rozpuszczalnika i substratu. Sugeruje to, że płyny o różnych własnościach chemicznych lecz podobnych właściwościach fizycznych zachowują się, jako rozpuszczalniki, podobnie. Przykładowo, odkryto, że zdolności rozpuszczania sprężonego etylenu i dwutlenku węgla są podobne.

Wynioskowano również, że ekstrakcja zagęszczonym płynem jest skuteczniejsza przy użyciu rozpuszczalnika, którego temperatura krytyczna jest bliższa temperaturze ekstrakcji, niż przy użyciu rozpuszczalnika, którego temperatura krytyczna jest bardziej odległa od temperatury ekstrakcji. Dlatego też, z uwagi na większą zdolność rozpuszczania zagęszczonego, sprężonego płynu w niższej temperaturze i większe ciśnienie par ekstrahowanego materiału w wyższej temperaturze, temperaturę ekstrakcji należy dobrać uwzględniając te dwa przeciwstawne efekty.

Analogicznie do typowych sposobów rozdzielania technikę ekstrakcji zagęszczonym płynem można wykorzystywać do różnych celów praktycznych. Na przykład, zarówno ekstrakcja jak i rozprężanie stwarzają poważną możliwość rozdzielania mieszanin materiałów. W łagodniejszych warunkach można ekstrahować najpierw bardziej lotne substancje, a następnie, w ostrzejszych warunkach można ekstrahować mniej lotne substancje. Rozprężanie można również przeprowadzać w jednym lub kilku stopniach, tak, aby najpierw oddzielać substancje mniej lotne. Zakres ekstrakcji i wydzielania produktu przez rozprężanie można regulować przez dobranie odpowiedniego płynnego rozpuszczalnika, dobór temperatury i ciśnienia ek-

strakcji lub rozprężania oraz zmieniając stosunek substratu do rozpuszczającego płynu, doprowadzającego do ekstraktora.

W ogólności, ekstrakcję zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach można rozpatrywać jako alternatywę, z jednej strony destylacji i z drugiej strony ekstrakcji ciekłymi rozpuszczalnikami w niskich temperaturach. Poważną zaletą ekstrakcji zagęszczonym płynem w stosunku do destylacji jest możliwość przerobu substratu o małej lotności. Ekstrakcja zagęszczonym płynem może być nawet alternatywą destylacji cząsteczkowej, lecz stężenia w zagęszczonej fazie płynnej powinny być na tyle duże, aby uzyskać efekt zwiększonej wydajności. Ekstrakcja zagęszczonym płynem nadawała by się w szczególności do substratów wrażliwych na temperaturę, gdyż można ją przeprowadzać w temperaturach znacznie niższych niż destylację.

Poważną zaletą ekstrakcji zagęszczonym płynem w podwyższonych temperaturach, w stosunku do ekstrakcji cieczami w niższych temperaturach, jest możliwość regulacji zdolności rozpuszczania sprężonego płynu rozpuszczającego w sposób ciągły, poprzez zmianę ciśnienia zamiast temperatury. Dysponując środkami regulacji zdolności rozpuszczania poprzez zmianę ciśnienia osiąga się postęp i rozszerza się stosowalność ekstrakcji rozpuszczalnikowej.

Zhuze jako pierwszy zastosował ekstrakcję zagęszczonym płynem w operacjach jednostkowych do odasfaltowania frakcji naftowych, przy użyciu gazowej mieszaniny propanu i propylenu, co podał w *Vestnik Akad. Nauk S.S.S.R.* 29 /11/, 47—52 /1959/ i w *Petroleum /London/* 23, 298—300 /1960/.

Oprócz pracy Zhuze'go ukazało się kilka szczegółowych publikacji opisujących próby zastosowania ekstrakcji zagęszczonym płynem do substratów budzących zainteresowanie handlowe. W brytyjskim opisie patentowym nr 1 057 911 opisano ogólne zasady ekstrakcji gazowej, podkreślając jej wykorzystanie jako dodatkowej metody rozdzielania przy ekstrakcji rozpuszczalnikowej i destylacji w ramach operacji wielostopowej. W opisie patentowym brytyjskim nr 1 111 422 opisano zastosowanie metod ekstrakcji gazowej do obróbki cięższych frakcji naftowych. Szczególnie interesująca jest możliwość rozdzielania materiałów na pozostałość i wyekstrahowany produkt, który nie zawiera szkodliwych zanieczyszczeń nieorganicznych, takich jak wanad. Wspomnianą w tym opisie patentowym zaletą jest również chłodzenie gazu do temperatury niższej od krytycznej, przed jego zawracaniem. W wyniku tej przemiany gaz przechodzi w ciecz i dzięki temu zużywa się mniej energii na jej przepompowanie i pokonanie oporów przepływu w reaktorze, niż w przypadku gazu. W opisach patentowych francuskich nr nr 1 512 060 i 1 512 061 opisano zastosowanie ekstrakcji gazowej do frakcji naftowych.

Są też i inne publikacje dotyczące oddzielania ciekłych frakcji węglowodorowych do materiałów węglowych z wykorzystaniem wody. Na przykład, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr

3 051 644 opisano sposób oddzielania oleju od łupków naftowych polegający na tym, że cząstki łupków zdyspergowane w parze poddaje się obróbce parą w temperaturze 370–483°C i pod ciśnieniem 70–210 kG/cm². Olej z łupków naftowych odbiera się w postaci oparów zmieszanych z parą wodną.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 2 665 238 opisano sposób oddzielania oleju z łupków naftowych polegający na tym, że na łupki działa się wodą w dużej ilości, odpowiadającej w przybliżeniu masie łupków, w temperaturze przekraczającej 259°C i pod ciśnieniem przekraczającym 70 kG/cm². Ilość oddzielanego oleju zwiększa się na ogół ze wzrostem temperatury lub ze zwiększeniem ciśnienia lecz w celu całkowitego oddzielenia oleju konieczne jest zastosowanie ciśnienia około 210 kG/cm² i temperatur co najmniej około 370°C.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. nr 2 665 390 opisano ogólny sposób rozpuszczania węgla w cieklach rozpuszczalnikach w wysokich temperaturach, a następnie atomizowanie tego roztworu w karbonizatorze, lecz nie wspomniano, że stosuje się warunki bliskie krytycznym. Znane jest zastosowanie ekstrakcji gazowej do oddzielania, z węglowego roztworu w cieklach rozpuszczalniku frakcji nadających się jako surowiec do hydrokrakingu na benzynę.

W opisie patentowym Stanów Zjedn. nr 3 642 607 opisano sposób rozpuszczania węgla bitumicznego przez rozpuszczanie mieszaniny węgla bitumicznego, oleju będącego donorem wodoru, tlenu węgla, wody i wodorotlenku metalu alkalicznego lub jego prekursora, w temperaturze około 400°–450°C, pod całkowitym ciśnieniem co najmniej 280 kG/cm².

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 687 838 opisano ten sam sposób co w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 642 607 z wykorzystaniem molibdenianu metalu alkalicznego lub molibdenianu amonowego zamiast wodorotlenku metalu alkalicznego lub tworzącego go związku.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 796 650 opisano sposób usuwania popiołu i upłynniania węgla polegający na tym, że sproszkowany węgiel kontaktuje się z wodą, której co najmniej część znajduje się w fazie ciekłej, z dostarczeniem z zewnątrz gazu redukującego i takiego związku, jak amoniak lub węglany i wodorotlenki metali alkalicznych, w warunkach upłynniania, to jest w temperaturze 200°–370°C, z wytworzeniem produktu węglowodorowego.

Opisano wiele procesów krakowania, odsiarczania, odazotowania, usuwania metali i w ogólności podwyższania jakości frakcji węglowodorowych z wykorzystaniem wody. Na przykład, w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 453 206 opisano wielostopniowy proces hydrowyrafinacji ciężkich frakcji węglowodorowych w celu usunięcia i/lub redukcji zanieczyszczeń siarkowych, azotowych, metaloorganicznych i asfaltenowych. Związki azotowe i siarkowe przeprowadza się w amoniak i siarkowodór. Proces ten obejmuje wstępną obróbkę frakcji węglowodorowych, bez katalizatora,

mieszaniną wody i dostarczanego z zewnątrz wodoru, w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej wody i pod ciśnieniem co najmniej 70 kG/cm², a następnie reakcję produktu z tego stopnia, z dostarczaniem z zewnątrz wodoru w warunkach hydrowyrafinacji w obecności katalizatora. Katalizator składa się z metalicznego składnika osadzonego na ogniotrwałym tlenku nieorganicznym jako nośniku syntetycznego lub naturalnego pochodzenia, przy czym nośnik ten ma średnio lub dobrze rozwiniętą powierzchnię i dobrze rozwiniętą strukturę porowatą. Jako metaliczny składnik stosuje się wanad, niob, tantal, molibden, wolfram, chrom, żelazo, kobalt, nikiel, platynę, pallad, iryd, osm, rod, ruten i ich mieszaniny.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 501 396 opisano sposób odsiarczania i odazotowania oleju polegający na tym, że olej miesza się z wodą w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej wody, do temperatury 426°C i pod ciśnieniem 70–175 kG/cm², a uzyskaną mieszaninę poddaje się reakcji z dostarczaniem z zewnątrz wodoru w obecności katalizatora. Opisano tu zastosowanie katalizatora dwufunkcyjnego składającego się z metalicznego składnika, takiego jak iryd, osm, rod, ruten i ich mieszaniny oraz kwasowego nośnika wykazującego aktywność krakingową. Podstawową cechą tego sposobu są kwasowe właściwości katalizatora. W konwersji związków azotu i siarki powstaje odpowiednio amoniak i siarkowodór.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 586 621 opisano sposób konwersji ciężkich olejów węglowodorowych, pozostałościowych frakcji węglowodorowych oraz stałych substancji węglowych na bardziej użyteczne produkty gazowe lub ciekłe, przez kontaktowanie powyższych materiałów z katalizatorem mikielowspinelowym, promowanym solą barową kwasu organicznego w obecności pary. Stosuje się temperaturę w zakresie 315–538°C i ciśnienie 14–210 kG/cm².

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 676 331 opisano sposób podwyższania jakości węglowodorów i tym samym wytwarzania substancji o mniejszym ciężarze cząsteczkowym, zmniejszonej zawartości siarki i pozostałości węglowej polegający na tym, że do frakcji węglowodorowej wprowadza się wodę i katalizator składający się z co najmniej dwóch składników. Wodę można doprowadzać z zewnątrz lub może ona stanowić naturalny składnik frakcji węglowodorowej. Korzystny stosunek wody do frakcji węglowodorowej wynosi około 0,1–5. Co najmniej jeden ze składników katalizatora promuje reakcję wody z gazem z wytworzeniem wodoru oraz co najmniej drugi ze składników katalizatora promuje reakcję pomiędzy wytworzonym wodoru i składnikami frakcji węglowodorowej. Jako pierwszy składnik katalizatora stosuje się sole barowe, wapniowe, strontowe i magnezowe kwasów karboksylowych. Jako drugi składnik katalizatora stosuje się sole niklowe, kobaltowe i żelazowe kwasów karboksylowych. Proces prowadzi się w temperaturze 400–455°C pod ciśnieniem 21–280 kG/cm² i w głów-

nej części otrzymuje się ropę naftową w stanie ciekłym.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych nr 3 733 259 opisano sposób usuwania metali, asfaltenów i siarki z ciężkiego oleju węglowodorowego. Sposób ten polega na zdyspergowaniu olejów w wodzie i utrzymywaniu tej zawiesiny w temperaturze 400—455°C pod ciśnieniem od atmosferycznego do 7 kG/cm², oziębieniu tej zawiesiny po upływie co najmniej 0,5 godziny z wytworzeniem trwałej emulsji asfaltenów w wodzie, oddzieleniu emulsji od oleju, dodaniu wodoru i skontaktowaniu takiego oleju z katalizatorem uwodornienia w temperaturze 259—483°C pod ciśnieniem 21—210 kG/cm².

Podano również do wiadomości, że Japan Atomic Energy Research Institute we współpracy z Chisso Engineering Corporation opracował tzw. prosty, tani proces odsiarczania oleju przy użyciu gorącej wody, który jak podano nadaje się do stosowania przemysłowego i może być konkurencyjny z procesem uwodornienia. Proces ten polega na przepuszczaniu oleju przez ciśnieniowy zbiornik wody, w którym wodę utrzymuje się w temperaturze około 250°C pod ciśnieniem około 100 atm. Siarczki wydzielają się z oleju, gdy temperaturę wody obniży się do poniżej 100°C.

Dotychczas nie opisano jednak sposobu będącego przedmiotem wynalazku uzyskiwania wyżej jakościowych produktów węglowodorowych z materiałów węglowych, takiego, który umożliwiałby prowadzenie procesów w jednym stopniu, w temperaturach niższych od konwencjonalnych, bez doprowadzania wodoru z zewnątrz i bez obróbki wstępnej, takiej jak odsalanie lub usuwanie metali, przeprowadzanej przed procesem prowadzącym do otrzymywania frakcji węglowodorowych wyższej jakości.

Według wynalazku sposób uzyskiwania ze stałych materiałów węglowych wyżej jakościowych produktów węglowodorowych gazowych, ciekłych i stałych, przez kontaktowanie stałego węgla z wodą w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem polega na tym, że stały węgiel, pod nieobecność dostarczanego z zewnątrz wodoru i ewentualnie pod nieobecność dostarczanego z zewnątrz układu katalitycznego, kontaktuje się z wodą o gęstości co najmniej 0,1 g/ml lub z wodą zawierającą rozpuszczalnik o stężeniu wody co najmniej 0,1 g/ml pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 316—482°C, przy czym ilość wody i ciśnienie dobiera się tak, aby woda miała stężenie 0,1 g/ml i służyła jako skuteczny rozpuszczalnik dla gazów i cieczy tworzących się ze stałego węgla, po czym obniża się ciśnienie lub temperaturę lub i ciśnienie i temperaturę, aby obniżyć zdolność wody rozpuszczania gazów i cieczy dla utworzenia oddzielnych faz.

Tak więc sposobem według wynalazku przez kontaktowanie materiału węglowego z gazową lub ciekłą gęstą fazą zawierającą wodę w podanej ilości, w temperaturze 316—482°C bez doprowadzania wodoru z zewnątrz oraz w zależności od typu i zakresu pożądanej obróbki węglowodorów, bez lub w obecności doprowadzonego z zewnątrz ka-

talizatora poddaje się obróbce stały materiał węglowy dla otrzymania produktów wyższej jakości, to jest krakowaniu, odsiarczaniu, a także w przypadku takich materiałów jak piaski smołowe, piaski nasycone olejem łupkowym lub frakcje węglowodorowe zawierające parafiny, olefiny, związki równoważne olefinom lub związki acetylenowe, jako takie lub jako podstawniki w pierścieniu, również demetalowaniu i ewentualnie nawet uwodornieniu i deazotowaniu. W przypadku obróbki miału węglowego, pozostałości z węgla stałego po obróbce sposobem według wynalazku poddaje się odsiarczaniu. Sposób ten znajduje zastosowanie dla wszystkich frakcji węglowodorowych, a w tym frakcji lekkich i ciężkich, takich jak olej gazowy, oleje resztkowe, piaski smołowe, naftowe ekstrakty oleju łupkowego i upłynnione produkty węglowe.

Stwierdzono, że w celu oddzielenia węglowodorów z zawierających węgiel materiałów oraz w celu ich chemicznej konwersji na lżejsze, bardziej użyteczne frakcje węglowodorowe, zgodnie ze sposobem według wynalazku, który obejmuje raczej procesy charakterystyczne dla przeróbki w roztworze niż typowe procesy pirolityczne, woda zawarta w gęstej fazie płynnej powinna wykazywać dużą zdolność rozpuszczania i gęstości podobne do cieczy, na przykład, co najmniej 0,1 g/ml zamiast gęstości zbliżonej do pary. Podstawową cechą sposobu według wynalazku jest utrzymywanie wody w gęstej fazie zawierającej wodę w stanie względnie dużej gęstości, zarówno w temperaturach niższych jak i wyższych od temperatury krytycznej wody. Gęstość wody w zawierającej wodę fazie gęstej powinna wynosić co najmniej 0,1 g/ml.

Dużą zdolność rozpuszczania płynów o dużej gęstości omówiono w wyżej wymienionej monografii „The Principles of Gas Extraction”, P. F. M. Paul'a i W. S. Wise'a. Na przykład istnieje duża różnica pomiędzy zdolnością rozpuszczania pary i zagęszczonej wody w stanie gazu, utrzymywanej w temperaturze w obszarze temperatury krytycznej i pod zwiększonym ciśnieniem. Nawet nierozpuszczalne w warunkach normalnych substancje nieorganiczne, takie jak krzemionka i tlenek glinu, wyraźnie rozpuszczają się w wodzie w tzw. stanie nadkrytycznym, to jest w wodzie utrzymywanej w temperaturze wyższej od temperatury krytycznej o ile utrzymuje się dużą gęstość wody.

W fazie zawierającej zagęszczoną wodę musi występować wystarczająca ilość wody, aby stanowiła ona skuteczny rozpuszczalnik dla oddzielania węglowodorów. Woda w gęstej fazie zawierającej wodę może występować w fazie ciekłej lub jako zagęszczona woda gazowa. Ciśnienie par wody w gęstej fazie zawierającej wodę powinno być wystarczająco duże, aby gęstość wody w tej fazie wynosiła co najmniej 0,1 g/ml.

Stwierdzono, że na skutek ograniczeń wynikających z wielkości naczyń reakcyjnych stosowanych w pracy, wagowy stosunek frakcji węglowodorowej do wody w gęstej fazie zawierającej wodę powinien wynosić około 1:1—1:10, korzystnie około 1:2—1:3. Podobnie, wagowy stosunek łupków naftowych, piasków smołowych lub miałów węglowych do wody w gęstej fazie zawierającej wodę

powinien wynosić około 3:2—1:10, korzystnie około 1:1—1:3.

Szczególnie użytecznymi, zawierającymi wodę płynami są płyny, w których woda znajduje się łącznie z rozpuszczalnikiem organicznym, takim jak dwufenyl, pirydyna, oleje wysokonasyczone, olej aromatyczny, częściowo uwodorniony olej aromatyczny lub związek jedno lub wielowodorotlenowy, taki jak alkohol metylowy. Wymieniony powyżej olej aromatyczny oznacza bądź olej zawierający co najmniej 50% mieszaniny związków aromatycznych, taki jak olej zdekantowany z układów krakingu katalitycznego, lub olej węglowy z układów rafinowania rozpuszczalnikowego węgla, bądź czyste związki takie jak naftalen, zaś określenie częściowo uwodorniony olej aromatyczny oznacza oleje częściowo nasycone przez uwodornienie katalityczne lub hydrokraking. Oleje wysokonasyczone oznaczają oleje węglowodorowe z dowolnego źródła, w których zawartość składników aromatycznych została wyeliminowana przez wyczerpujące uwodornienie, przez wydzielenie na drodze ekstrakcji lub przez syntezę czystych związków. Do olejów wysokonasasyconych należą oleje białe, oleje do silników odrzutowych, dekalina lub cykloheksan, to jest materiały, w których stosunek wodoru do węgla odpowiada określeniu wysoko nasycone a nie określeniu aromatyczne.

Łączne zastosowanie wody i rozpuszczalnika rozszerza granicę rozpuszczalności i szybkość rozpuszczania, a zatem krakowanie, uwodornienie, odsiarczanie, demetalowanie i deazotowanie może przebiegać nawet łatwiej. Ponadto, związek inny niż woda występujący w gęstej fazie zawierającej wodę może służyć jako źródło wodoru, na przykład w reakcji z wodą.

W sposobie według wynalazku stosuje się korzystnie katalizator odporny na siarkę i azot, to jest katalizator zawierający co najmniej jeden rozpuszczalny lub nierozpuszczalny związek metalu przejściowego lub metal przejściowy osadzony na nośniku, lub kombinację tych substancji. Taki katalizator działa skutecznie, gdy dodaje się go w ilości równoważnej stężeniu wody w płynie zawierającym wodę w zakresie około 0,02—1,0% wagowych, korzystnie około 0,05—0,15% wagowych.

Jeśli taki katalizator nie rozpuszcza się w zawierającym wodę płynie to można go dodawać do mieszaniny reakcyjnej w postaci substancji stałej i zawiesiny. Ewentualnie, katalizator można osadzić na nośniku i rozprowadzić w płynie zawierającym wodę. Jako nośniki nierozpuszczalnych katalizatorów z powodzeniem można stosować węgiel drzewny, węgiel aktywny, alundum i inne tlenki, takie jak krzemionka, tlenek glinu, dwutlenek manganu i dwutlenek tytanu. Jednakże w temperaturach reakcji niższych od temperatury krytycznej wody, dobrymi nośnikami o wystarczająco rozwiniętej powierzchni, są tylko krzemionka i tlenek glinu.

Można stosować dowolny znany sposób osadzania katalizatora na nośniku. Jedną z takich metod jest zanurzenie nośnika w roztworze zawierającym katalizator o pożądanym stężeniu, roz-

puszczony w odpowiednim rozpuszczalniku. Rozpuszczalnik usuwa się następnie i nośnik suszy się z osadzonym na nim katalizatorem. Nośnik z katalizatorem wypraża się w strumieniu gazu obojętnego przez okres 4—6 godzin w temperaturze około 500°C. Katalizator można następnie redukować lub utleniać w miarę potrzeb.

Jeśli w sposobie według wynalazku stosuje się odporny na siarkę katalizator zawierający co najmniej jeden węglan zasadowego metalu, wodorotlenek zasadowy metalu, tlenek metalu przejściowego, sól metalu przejściowego tworzącego tlenek oraz kombinację tych związków, to taki katalizator działa skutecznie, gdy dodaje się go w ilości równoważnej stężeniu wody w płynie zawierającym wodę w zakresie około 0,01—3,0% wagowych, korzystnie około 0,10—0,50% wagowych.

Katalizator można dodawać w postaci stałej i rozprowadzić w mieszaninie reakcyjnej albo w postaci soli rozpuszczalnej w wodzie na przykład chlorku manganu lub nadmanganianu potasowego, z której w warunkach procesu według wynalazku, wytwarza się odpowiedni tlenek. Katalizator można ewentualnie osadzać na nośniku i stosować jako taki w złożu nieruchomym albo rozprowadzić w płynie zawierającym wodę.

Sposób według wynalazku można realizować jako proces periodyczny, ciągły lub półciągły. Wystarczający czas kontaktu zawierającego węgiel materiału z fazą zawierającą zagęszczoną wodę, to jest czas pozostawiania w zbiorniku w procesie periodycznym lub odwrotność objętościowej szybkości przepływu rozpuszczalnika w procesie ciągłym, wynosi od kilku minut do około 6 godzin co zapewnia skuteczne krakowanie, uwodornienie, odsiarczanie, usuwanie metalu i odazotowanie oddzielonych węglowodorów.

W sposobie według wynalazku, płyn zawierający wodę oraz łupki naftowe, piaski smołowe lub miały węglowe kontaktuje się wytwarzając papkę łupków naftowych, piasków smołowych lub miałow węglowych w płynie zawierającym wodę.

Jeśli proces według wynalazku przeprowadza się nad powierzchnią, z wykorzystaniem kopalnianych łupków naftowych, piasków smołowych lub miałow węglowych to węglowodory oddziela się szybciej, gdy kopalniane produkty zmiele się do cząstek o wielkości 1,25 cm lub mniejszych. Sposób według wynalazku można również realizować in situ w złożach podziemnych i w tym celu płyn zawierający wodę pompuje się do złoża a węglowodorowe produkty odciąga się w celu oddzielenia lub dalszej obróbki.

Przykłady I—XXXVII. W przykładach tych przeprowadzono obróbkę łupków naftowych i piasków smołowych metodą periodyczną w różnych warunkach oraz oddzielanie, krakowanie, odsiarczanie i, w przypadku łupków naftowych, piasków smołowych i frakcji węglowodorowych zawierających parafiny, olefiny, związki równoważne olefinom lub związki acetylenowe, jako takie lub będące składnikami w związkach pierścieniowych, usuwanie metali i ewentualnie nawet uwodornienie i odazotowanie sposobem według wynalazku.

O ile nie zaznaczono inaczej proces prowadzono w każdym przypadku jak następuje: Łupki naftowe lub piasek smołowy, wodę i składniki katalizatora jeśli stosowano katalizator, wprowadzano w temperaturze otoczenia do autoklawu periodycznego typu Magne-Drive ze stali kwasoodpornej /stop Hastelloy/ o objętości 300 ml i mieszaninę reakcyjną mieszano. Składniki katalizatora oddawano w postaci substancji rozpuszczalnych w wodzie lub jako substancje stałe rozprowadzono w wodzie. O ile nie zaznaczono inaczej, w każdym z przykładów dodawano wody w ilości wystarczającej aby w warunkach temperatury i ciśnienia reakcji i objętości reaktora gęstość wody wynosiła co najmniej 0,1 g/ml.

Autoklaw przepłukiwano argonem jako gazem obojętnym i zamknięto. Gaz obojętny dodawano również w celu zwiększenia ciśnienia w układzie reakcyjnym. Udział ciśnienia argonu w sumarycznym ciśnieniu w temperaturze pokojowej zwany jest ciśnieniem argonu.

Temperaturę w reaktorze podwyższono do pożądanej wartości czemu towarzyszy utworzenie gęstej fazy płynnej zawierającej wodę. Autoklaw ogrzewano od temperatury otoczenia do temperatury 349°C w ciągu około 28 minut. Czas ogrzewania od temperatury 349—370°C wynosił około 6 minut. Czas ogrzewania od temperatury 370—400°C wynosił również około 6 minut. Po osiągnięciu końcowej, ustalonej temperatury utrzymywano ją w ciągu pożądanego okresu czasu. Tę końcową stałą temperaturę i okres czasu, w którym ją utrzymywano określano odpowiednio jako temperaturę reakcji i czas reakcji. Ciśnienie w układzie zwiększano w miarę przebiegu reakcji. Ciśnienie w chwili, w której zaczynało się odmierzenie czasu reakcji nazywano ciśnieniem reakcji.

Po upływie pożądanego czasu reakcji w danej temperaturze i ciśnieniu, gęstą fazę płynną zawierającą wodę rozprężono i oddestylowano rzutowo z naczynia reakcyjnego, czemu towarzyszyło usunięcie gazu, wody i tzw. oleju i pozostawienie tzw. bitumów, pozostałości nieorganicznej oraz składników katalizatora, jeśli był stosowany. Olej stanowi ciekłą frakcję węglowodorową o temperaturze wrzenia równej lub niższej od temperatury reakcji, a bitumy stanowią frakcję węglowodorową o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury reakcji. Nieograniczoną pozostałość stanowią wyczerpane łupki lub piaski smołowe.

Gaz, wodę i olej wychwytywano w naczyniu ciśnieniowym oziębianym ciekłym azotem. Gaz usuwano przez ogrzanie naczynia ciśnieniowego do temperatury pokojowej i analizowano następnie metodą spektroskopii masowej, chromatografii gazowej i podczerwieni. Wodę i olej wypłukiwano z naczynia ciśnieniowego sprężonym gazem, ewentualnie z korzystaniem grzania. Następnie wodę i olej rozdzielano. Olej analizowano na zawartość siarki i azotu odpowiednio metodą fluorescencji promieniami Roentgena i metodą Kjeldahl'a, oznaczano gęstość oraz ciężar, według norm amerykańskich w °API.

Bitumy, nieorganiczną pozostałość i składniki katalizatora, jeśli był stosowany, wymywano z na-

czynia reakcyjnego chloroformem i bitumy rozpuszczano w tym rozpuszczalniku. Stałą pozostałość odsączano z roztworu zawierającego bitumy. Bitumy analizowano na zawartość siarki i azotu metodami stosowanymi dla oleju. Stałą pozostałość analizowano na zawartość węglanów nieorganicznych.

Ze złóż łupków naftowych w Colorado pobrano kilka próbek, z których wydzielano węglowodory. Próbki te uzyskano z brył łupków naftowych, które zmielono i przesiano w celu uzyskania frakcji o różnych wielkościach cząstek. W celu oceny zawartości składników naftotwórczych w tych frakcjach każdą próbkę prażono w obecności powietrza w ciągu 30 minut w temperaturze 538°C, powodując usunięcie wody i naftotwórczej substancji węglowej bez rozkładu nieorganicznych węglanów. W tablicy 1 podano wielkość cząstek w próbkach łupków naftowych stosowanych oraz % wagowy strat podczas prażenia każdej próbki.

Tablica 1

Próbka łupków naftowych	Wielkość cząstek	Straty podczas prażenia % wagowe
A	60—80 ^{1/}	32,2
B	14—28 ^{1/}	26,8
C	8—14 ^{1/}	36,6
D	6,35—3,175 ^{2/}	22,3

Objaśnienia do tablicy 1:

1/ wielkość w mesh

2/ średnica w mm

W przykładach I—XXXVII prowadzono oddzielanie węglowodorów z próbek łupków naftowych podanych w tablicy 1, opisaną powyżej metodą.

Próby te prowadzono w autoklawie typu Magne-Drive ze stali kwasoodpornej /stop Hastelloy C/ o objętości 300 ml. Warunki prób i uzyskane w tych przykładach wyniki podano odpowiednio w tablicach 2 i 3.

Ciekłe produkty węglowodorowe w tych próbach klasyfikowano jako oleje lub bitumy w zależności od tego czy dają się wymywać z autoklawu przez rozprężenie w temperaturze prowadzenia próby. Olejami nazywane są te produkty ciekłe, które ulegają odparowaniu w temperaturze doświadczenia, a bitumami te produkty ciekłe, które pozostają w autoklawie. Frakcje wykazują gęstość w zakresie około 0,92—0,94 g/ml oraz ciężary API około 19—23°API. Frakcje bitumiczne wykazują gęstość około 1,01 g/ml i ciężary API około 10. Próbkę oleju łupkowego A zawiera 0,7% wagowych siarki i 1,7% wagowych azotu.

Zastosowanie katalizatora według przykładu XXXVI znacznie zmniejsza ilość powstającej frakcji olejowej w stosunku do frakcji bitumicznej i zmniejsza zawartość siarki w produktach. Zastosowanie katalizatora według przykładu XXXVII również znacznie zwiększa ilość frakcji olejowej w stosunku do ilości wytwarzanej frakcji bitumicznej.

Tablica 2

Przykład	Próbka łupków ^{1/}	Tempera- tura reakcji °C	Czas reakcji godziny	Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Ciśnienie argonu kG/cm ²	Ilość dodanej wody (g)	Stosunek wagowy łupków do wody
1	2	3	4	5	6	7	8
I	A	400	2	294	28	60	1,0
II	A	350	2	178,5	28	60	1,0
III	A	400	2	318,5	21	90	0,56
IV	A	380	2	241,5	21	90	0,56
V	A	400	2	301	21	90	0,56
VI ^{2/}	A	400	2	322	21	90	0,56
VII	A	400	2	287	28	90	0,56
VIII	A	400	2	287	28	90	0,56
IX	A	400	2	287	28	90	0,56
X	A	400	2	287	28	90	0,56
XI	A	400	2	287	28	90	0,56
XII	C	400	2	287	28	60	1,0
XIII	B	400	2	294	28	60	1,0
XIV	C	400	2	294	28	90	0,56
XV	B	400	2	294	28	90	0,56
XVI	C	400	1	287	17,5	90	0,56
XVII	C	400	1	294	17,5	90	0,56
XVIII	B	400	1	294	17,5	90	0,56
XIX	C	400	0,5	294	17,5	90	0,56
XX	B	400	0,5	294	17,5	90	0,56
XXI	A	400	1	287	17,5	90	0,56
XXII	A	400	0,5	287	17,5	90	0,56
XXIII	C	380	2	245	17,5	90	0,56
XXIV	B	380	2	245	17,5	90	0,56
XXV	D	400	2	297,5	17,5	90	0,56
XXVI	D	400	0,5	290,5	17,5	90	0,56
XXVII	D	370	0,5	220,5	17,5	90	0,56
XXVIII	B	380	2	245	17,5	90	0,56
XXIX	C	400	13 ^{3/}	273	17,5	60	1
XXX	C	400	8 ^{3/}	259	17,5	60	1
XXXI	C	400	3 ^{3/}	259	17,5	60	1
XXXII	B	400	13 ^{3/}	276,5	17,5	60	1
XXXIII	B	400	3 ^{3/}	276,5	17,5	60	1
XXXIV	D	400	13 ^{3/}	294	17,5	90	0,56
XXXV	D	400	3 ^{3/}	273	17,5	60	1
XXXVI ^{4/}	A	400	2	301	28	60	1
XXXVII ^{5/}	A	400	2	301	28	60	1

Objaśnienia do tablicy 2:

- 1/ Oznaczenia próbek odpowiadają oznaczeniom z tablicy 1
- 2/ Próbę przeprowadzono stosując jako substrat stałą pozostałość w autoklawie po odparowaniu gazu, wody i produktu olejowego z próbki według przykładu V
- 3/ Minuty
- 4/ Woda dodatkowo zawierała katalizator złożony z 0,1% wagowych rozpuszczalnego RuCl_3 , 1—3 H_2O i 0,6% wagowych rozpuszczalnego Na_2CO_3
- 5/ Woda dodatkowo zawierała jako katalizator 0,6% wagowych rozpuszczalnego Na_2CO_3

Tablica 3

Przykład	Skład produktu a)							Łupki wyczer- pane	Zawartość siarki		Zawartość azotu		Bilans wagowy
	Gazy				Razem	Ciecze			olej	bitu- my	olej	bitu- my	
	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ +		olej	bitu- my						
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
I	6,8	d	0,8	0,3	7,9	13,2	8,3	69,3	0,45	0,31	d	d	101,6
II	6,8	d	0,1	d	6,8	0,5	8,1	85,3	d	d	d	d	97,8
III	7,5	d	0,6	1,0	9,0	13,5	6,5	67,8	d	d	d	d	99,5
IV	7,6	d	0,4	0,7	8,8	8,4	12,6	72,6	d	d	d	d	100,7
V i VI c/	11	d	0,6	0,2	11,7	15,8	4,2	70,2	d	d	d	d	101,4
VII	f	f	f	f	9,7	13,7	8,7	69,4	d	d	d	d	100,6
VIII	f	f	f	f	8,7	13,0	10,3	69,4	d	d	d	d	101,7
IX	f	f	f	f	8,8	15,2	7,5	69,6	d	d	d	d	101,6
X	f	f	f	f	8,2	16,0	7,3	68,8	d	d	d	d	101,6
XI	f	f	f	f	9,8	14,9	10,2	66,5	d	d	d	d	101,6
XII	6,3	0,2	0,8	d	9,7	17,8	9,2	66,0	0,48	0,37	1,3	2,0	101,8
XIII	7,8	0,2	0,7	d	6,0	11,8	9,0	77,8	0,45	0,38	1,3	1,5	100,3
XIV	7,5	0,2	0,8	d	10,8	14,4	7,4	68,0	d	d	d	d	100,2
XV	7,4	0,2	0,6	d	11,0	10,5	5,0	76,8	d	d	d	d	101,9
XVI	6,1g	0,1 g	0,6g	d	—	11,2	11,0	67,8	d	d	d	d	—
XVII	7,6	0,1	0,6	d	11,0	11,0	11,8	66,4	0,32	0,43	1,5	2,5	101,7
XVIII	5,6	d	0,4	d	10,6	9,5	6,4	75,0	0,49	0,62	1,3	2,2	100,6
XIX	5,2	d	0,4	d	8,0	11,3	12,4	68,4	0,36	0,38	1,3	2,0	100,4
XX	5,9	0,03	0,3	d	8,8	9,6	8,0	76,6	0,60	0,55	1,2	2,1	101,1
XXI	6,1	0,03	0,5	d	8,8	13,1	9,7	69,2	0,56	0,52	1,3	2,2	99,7
XXII	6,2	d	0,4	d	6,8	11,2	13,0	69,3	0,67	0,69	1,27	2,21	99,6
XXIII	7,7g	0,07g	0,5g	d	4,4g	11,8	14,6	69,2	0,75	0,28	1,16	2,04	—
XXIV	d g	d g	d g	d	—	7,2	9,0	74,6	0,80	0,46	1,13	1,94	—
XXV	8,0	0,025	0,6	d	10,8	8,8	6,1	76,0	0,51	0,53	1,72	2,10	100,3
XXVI	6,8	d	0,4	d	7,8	6,4	6,5	78,4	0,81	0,65	1,37	2,04	99,7
XXVII	6,0	d	0,2	d	6,2	4,4	5,0	87,3	1,06	0,84	1,38	d	100,0
XXVIII	6,3	0,025	0,4	d	8,6	7,0	10,0	76,0	0,42	0,37	1,28	2,16	100,2
XXIX	4,4	d	0,23	d	7,9	7,0	17,5	65,2	0,86	0,52	1,16	2,41	100,6
XXX	3,9	d	0,18	d	7,1	5,6	13,4	71,3	0,68	0,58	—	—	99,5
XXXI	3,0	d	0,07	d	7,2	4,0	10,7	80,0	0,93	0,69	1,03	1,83	101,5
XXXII	6,9	d	0,19	d	8,3	5,5	7,6	78,7	0,57	0,37	1,38	1,68	100,3
XXXIII	3,0	d	0,07	d	6,3	5,8	8,3	79,2	0,77	0,46	1,00	2,17	100,1
XXXIV	6,5	d	0,19	d	8,3	6,3	5,7	80,9	0,70	0,42	1,14	2,09	100,5
XXXV	2,8	d	0,07	d	5,7	5,7	9,8	81,8	0,80	0,53	0,90	2,20	100,5
XXXVI	7,8	0,2	1,0	0,4	9,0	16,0	6,5	70,5	0,41	0,35	—	—	101,2
XXXVII	7,3	0,2	0,6	0,3	6,0	17,3	6,5	71,7	0,43	0,37	—	—	101,5

Objaśnienia do tablicy 3:

a % wagowe w przeliczeniu na wyjściowe łupki naftowe

b % wagowe w poszczególnych frakcjach

c suma % wagowych wprowadzonych łupków i wody oraz katalizatora odzyskanego jako produkt i wody

d nie oznaczono

e próbę w przykładzie VI przeprowadzono stosując jako surowiec stałą pozostałość w autoklawie po odparowaniu rzutowym gazu, wody i produktu olejowego z próby według przykładu V. Połączono produkty z przykładu V i VI

f nie oddzielono gazu

g podane ilości gazu nie są pewne ze względu na nieszczelność

W tablicy 4 podano wyniki analizy elementarnej kilku próbek frakcji olejowych i bitumicznych otrzymanych w kilku z tych przykładów, jak również z surowych łupków naftowych i substancji naftowych uzyskiwanych w termicznych retortach sposobem podanym przez M. T. Atwood w Chem.-tech. październik 1973, str. 617—621, którą to publikację podano w odsyłaczu.

Wyniki te wskazują, że analizy elementarne olejów uzyskiwanych z różnych rodzajów łupków

naftowych są podobne. Sumaryczne /wagowo/ wyniki dla frakcji olejowych i bitumicznych w przykładach VII—XI wskazują, że te połączone frakcje mają w stosunku do oleju otrzymywanego w termicznych retortach podobną zawartość azotu lecz mniejszą zawartość siarki. Stosunek wodoru do węgla dla olejów otrzymywanych sposobem według wynalazku jest również podobny do wartości tego stosunku dla olejów otrzymywanych termicznie w retortach. Jednakże sumaryczny stosu-

Tablica 4

Przykład	Próba łupków nafto- wych ^{1/}	Fracja	Analiza elementarna ²⁾					Stosunek atomów wodoru do węgla
			węgiel	wodór	tlen	azot	siarka	
XVII	C	olej	83,5	11,3	3,3	1,6	0,3	1,62
XVIII	B	olej	82,8	11,5	3,6	1,5	0,6	1,64
XXI	A	olej	83,1	11,3	3,5	1,5	0,7	1,63
VII—XI	A	bitumy ^{3/}	82,2	10,1	4,8	2,4	0,5	1,46
VII—XI	A	olej i bitumy ^{4/}	83,1 ⁵	10,8 ⁵	3,6 ⁵	1,9 ⁵	0,5 ⁵	1,56 ⁵
—	—	olej ^{6/}	84,9 ⁶	11,3 ⁶	—	1,8 ⁶	0,83 ⁶	1,60 ⁶
—	—	substancje roponośne	80,5 ⁶	10,3 ⁶	5,8 ⁶	2,4 ⁶	1,0 ⁵	1,54 ⁶
—	—	surowe łupki	16,5 ⁶	2,15 ⁶	—	0,5 ⁶	0,8 ⁶	1,56

Objaśnienia do tablicy 4:

1 próbki odpowiadają oznaczeniom w tablicy 1

2 % wagowe we frakcji

3 połączone frakcje bitumiczne z przykładów VII—XI

4 połączone frakcje bitumiczne i olejowe z przykładów VII—XI

5 łączne wagowe składy pierwiastków znalezione indywidualnie dla frakcji olejowej i bitumicznej

6 według M. T. Atwood, Chemtech. październik 1973, str. 617—621

nek liczby atomów wodoru do węgla dla frakcji olejowych i bitumicznych otrzymywanych sposobem według wynalazku jest mniejszy, to znaczy sumaryczna ilość produktów ciekłych, jest mniejsza niż dla oleju otrzymywanego w termicznych retortach.

Sposobem według wynalazku można zatem otrzymywać więcej produktów ciekłych niż destylacji rozkładowej.

Tablica 5

Składnik	Skład ¹ cieczy		Proces retorto- wy ze spala- niem gazu ²
	sposób według wyna- lazku	termicz- ny pro- ces re- tortowy ²	
Fracja bitumiczna	38		
olej aromatyczny	62		
Składniki kwasowe	3	3	4
Składniki zasadowe	14	8	8
Olej obojętny	45		
temperatura do 207,2°C	6	15	4
parafiny i nafteny	48 ³	27 ³	27 ³
olefiny	20 ³	48 ³	51 ³
związki aromatyczne	31,5 ³	25 ³	22 ³
temperatura 207,2°C—315,5°C	10		
parafiny i nafteny	35,5 ³		
olefiny	24,0 ³		
związki aromatyczne	40,5 ³		
temperatura 315,5°C—371°C	6		
pozostałość /powyżej 371°C/	23		

Objaśnienia do tablicy 5:

1 % wagowy produktów ciekłych, chyba, że zaznaczono inaczej

2 wyniki podane według G. O. Dinneen, R. A. Van Meter, J. R. Smith, C. W. Bailey, G. L. Cook, C. S. Allbright, i J. S. Ball, Bulletin 593, U. S. Bureau of Mines, 1961

3 % objętościowe dla frakcji o poszczególnych temperaturach wrzenia

W tablicy 5 podano dane dotyczące połączonych frakcji olejowych uzyskanych według przykładów VII—XI oraz porównywalne wyniki literaturowe dla frakcji olejowych otrzymywanych z łupków naftowych w termicznych retortach oraz w retortach ze spalaniem gazu. Zawartość olefin we frakcji olejowej o temperaturze wrzenia do 210°C uzyskiwanej sposobem według wynalazku różni się jednak od zawartości olefin we frakcjach olejowych o temperaturze wrzenia do 210°C otrzymywanych przez spalanie gazu w retortach i destylację z retort. Zawartość olefin w frakcji, otrzymanej sposobem według wynalazku, jest o połowę mniejsza niż w odpowiednich frakcjach otrzymywanych w destylacji i spalaniu gazu w retortach. Ściślej, olefiny są głównymi produktami we frakcjach otrzymywanych na drodze obróbki węglowodorów w retortach, natomiast oleje otrzymywane sposobem według wynalazku mają mniejszą zawartość olefin. Wskazuje to, że w procesie według wynalazku wodór wytwarza się in situ i jest co najmniej częściowo zużywany do uwodornienia wydzielających się olefin.

Stwierdzono, że istnieje zależność pomiędzy objętością i wagową zawartością węglowodorów w próbkach łupków naftowych, a stratami występującymi w tych próbkach, podczas ich prażenia na powietrzu w ciągu 30 minut w temperaturze 538°C. Zarówno objętościowe jak i wagowe zawartości węglowodorów oznaczono metodą Fischer'a opisaną przez L. Goodfellow'a C. F. Haberman'a i M. T. Atwood'a, „Modified Fischer Assay”,

Division of Petroleum Chemistry, Abstracts, str. F. 86, American Chemical Society, San Francisco Meeting, 2—5 kwiecień 1968. Zależność tę przedstawiono na rysunku fig. 1.

Wykorzystując tę zależność szacuje się spodziewaną wydajność węglowodorów z próbek łupków naftowych w celu porównania rzeczywistej wydajności węglowodorów z oczekiwaną, całkowitą wydajnością węglowodorów z tych próbek. Strata masy podczas prażenia próbek łupków naftowych oraz zależność wskazana na fig. 1 wskazują, że z próbek tych można otrzymać około 14—22% wagowych ciekłych produktów w przeliczeniu na łupki.

Na rysunku fig. 2 przedstawiono rzeczywistą stratę masy podczas prażenia dla próbki łupków naftowych A, oczekiwaną wydajność węglowodorów z tej próbki oraz rzeczywiste wydajności oleju, bitumów i produktów gazowych /dwutlenku węgla oraz węglowodorów o 1—3 atomach węgla otrzymanych z tej próbki w procesie periodycznym, w ciągu 2 godzin w różnych temperaturach/. Wagowy stosunek łupków naftowych do wody wynosił 0,56 lub 1. Gdy wartość tego stosunku wynosi 0,56 dodaje się 90 g wody, a przy wartości tego stosunku 1 dodaje się 60 g wody. Stosuje się ciśnienie 178,5—294 kG/cm². Wykresy fig. 2 opracowano na podstawie wyników podanych w tablicy 3. Selektowność cieczy, to jest stosunek całkowitej wydajności produktów ciekłych do strat masy próbki podczas prażenia, dla próbki łupków naftowych A w temperaturze 401°C wynosi 0,67. Selektowność oleju, to jest stosunek wydajności oleju do całkowitej wydajności produktów ciekłych, dla próbki A w temperaturze 401°C wynosi 0,61.

Wydajność oleju wydzielanego z łupków naftowych sposobem według wynalazku wyraźnie zależy od temperatury. Sumaryczna wydajność produktów ciekłych, to jest oleju i bitumin jest prawie stała w temperaturze powyżej 372°C i raptownie spada poniżej tej temperatury. W temperaturach powyżej 372°C całkowita wydajność produktów ciekłych odpowiada lub nawet nieznacznie przekracza ilości, które dałoby się oddzielić na podstawie szacunku według próby Fischer'a. Choć sposobem według wynalazku w temperaturze co najmniej 372°C wydzielą się z oleju łupkowego wszystkie w zasadzie dostępne węglowodory to ilości lekkich frakcji węglowodorowych zwiększają się ze wzrostem temperatury powyżej 372°C.

Wskazuje na to silny wzrost wydajności oleju i zmniejszenie wydajności bitumów ze wzrostem temperatury w zakresie powyżej 372°C /fig. 2/. Taki wzrost wydajności oleju i zmniejszenie wydajności bitumów uzasadniony jest występowaniem krakowania bitumu, przy czym jest to krakowanie termiczne lub katalityczne wobec katalizatorów obecnych wewnątrz w łupkach naftowych.

Według tablicy 6 podobne wyniki uzyskano w przykładach I, II, XV oraz XXVI—XXVIII przy różnych czasach kontaktu i próbkach łupków, o wielkości cząstek innych niż w przypadku wyników podanych na fig. 2. Wyniki te wskazują, że

Tablica 6

Przykład	Próbki łupków naftowych ¹	Temperatura °C	Czas reakcji godziny	Selektywność względem	
				cieczy	oleju
II	A	350	2	0,27	0,06
I	A	400	2	0,67	0,61
XXVIII	B	380	2	0,63	0,41
XV	B	400	2	0,58	0,68
XXVII	D	388	0,5	0,42	0,47
XXVI	D	400	0,5	0,58	0,50

Wyjaśnienia do tablicy 6:

1/ oznaczenia próbek odpowiadają oznaczeniom w tablicy 1

nawet w temperaturze 369°C, to jest nieznacznie niższej od temperatury krytycznej wody, selektywności cieczy i oleju są znacznie mniejsze w porównaniu z wartościami uzyskiwanymi w temperaturach wyższych od temperatury krytycznej wody.

Na fig. 3 i 4 podano wyniki wskazujące wpływ wielkości cząstek łupków naftowych na szybkość oddzielania węglowodorów z łupków. Wykresy fig. 3 i 4 wykonano na podstawie wyników podanych w tablicy 3 dla prób, w których stosunek wagowy łupków naftowych do wody wynosi 0,56. Stratę masy podczas prażenia, oczekiwaną wydajność węglowodorów z próbki, oleju łupkowego oraz zmierzoną wydajność ciekłych produktów węglowodorowych, wyrażone w % wagowych w stosunku do wsadowych łupków naftowych, przedstawiono na fig. 3 jako funkcję czasu kontaktu i wielkości cząstek łupków. W ogólności, z łupków naftowych o wielkości cząstek około 0,62 cm lub mniejszym, w ciągu poniżej 0,5 godziny oddziela się więcej niż 90% wagowych substancji węglowych. W przypadku, gdy średnica cząstek łupków naftowych wynosi 8 mesh lub mniej, całkowita wydajność produktów ciekłych jest większa po czasie kontaktu 0,5 godziny niż po czasie kontaktu 2 godziny i przekracza oczekiwaną wydajność węglowodorów z oleju łupkowego. Dla takiego surowca, zmniejszenie sumarycznej wydajności ciekłych produktów węglowodorowych ze zwiększeniem się czasu kontaktu odpowiada zwiększonej konwersji ciekłych produktów do suchego gazu, na przykład w efekcie krakowania produktów ciekłych. Na występowanie krakowania wskazują również wykresy z fig. 4, na których przedstawiono selektywność oleju w funkcji czasu kontaktu i wielkości cząstek łupków naftowych.

Gdy wielkość cząstek łupków wynosi 0,62—0,31 cm to szybkość oddzielania jest na tyle mała, że sumaryczna wydajność produktów ciekłych po czasie kontaktu 0,5 godziny jest mniejsza niż sumaryczna wydajność produktów ciekłych po czasie kontaktu 2 godziny. Wskazuje na to fig. 3. Na wyjaśnienie tego zjawiska nie zaproponowano żadnej teorii, lecz w przypadku użycia gruboziarnistych łupków, o większych wymiarach cząstek, stosunek powierzchni do objętości cząstek dla takiego materiału jest mniejszy niż dla materiałów

rozdrobnionych. Dyfuzja wody do dużych cząstek łupków i szybkość rozpuszczania podstawowej substancji nieorganicznej w wodzie będącej w stanie nadkrytycznym może być mniejsza, a zatem może zmniejszać się szybkość oddzielania.

Stwierdzono, że w celu skutecznego oddzielania cieczy z łupków naftowych sposobem według wynalazku niezbędne jest częściowe rozpuszczenie podstawowej substancji nieorganicznej łupków. Po całkowitym oddzieleniu cieczy z wsadowych łupków naftowych o wymiarach cząstek w zakresie 0,62 cm do 80 mesh wymiar cząstek resztkowego, stałego łupka jest znacznie mniejszy, na ogół poniżej 100 mesh. Ponadto, obserwuje się również zmniejszenie ciężaru nasypowego z wartości około 2,1 g/ml dla surowca do wartości około 1,1 g/ml dla odpadowych części stałych. Z drugiej strony, w przypadku niecałkowitego oddzielenia cieczy z wsadowych łupków naftowych, wymiar cząstek łupków bardziej odpowiada rozkładowi wielkości cząstek w surowcu. Na przykład w przypadku usunięcia z łupków tylko połowy substancji węglowych występuje nieznaczna pozorna konformacja dla oleju łupkowego.

Jest także dodatkowy dowód na rozkład podstawowej substancji nieorganicznej substratu łupkowego podczas oddzielania ciekłych węglowodorów sposobem według wynalazku. Duża wydajność dwutlenku węgla podczas oddzielania ciekłych węglowodorów z oleju łupkowego, nawet w stosunkowo niskiej temperaturze, to jest 348°C, wskazuje na rozkład nieorganicznego węglanu z łupków. Przybliżony bilans masowy wsadowego oleju łupkowego i wszystkich produktów oddzielanych według przykładów VII—XI z ciekłych węglowodorów z próbki łupków A wskazuje, że dwutlenek węgla powstaje z nieorganicznego węglanu.

Zależność, na podstawie której charakteryzuje się produkty podane poniżej. Sumaryczną ilość wsadowych łupków S_0 bez odciągniętej wody podaje następujące równanie:

$$S_0 = S + I_C + K_C$$

Znaczenia symboli podano w tablicy 7.

Gdy łupki naftowe miareczkuje się kwasem to ilość zużytego kwasu określa początkową zawartość nieorganicznego węglanu w łupkach I_C . Można zatem wyrazić zależność pomiędzy zmierzoną ilością zużytego w miareczkowaniu kwasu, co odpowiada początkowej zawartości nieorganicznego węglanu i zmierzoną sumaryczną ilością łupków naftowych. Dla próbki łupków A jest to zależność następująca:

$$I_C = 0,187 S_0$$

Podczas prażenia łupków na powietrzu w ciągu 30 minut w temperaturze 538°C odpędzane są wszystkie substancje organiczne. Zważoną masę całej substancji nieorganicznej można wyrazić w zależności od całkowitej ilości łupków.

$$S + I_C = 0,678 S_0$$

Z ostatnich dwóch równań można wyznaczyć, że $S = 0,491 S_0$

Tablica 7

Składnik	Symbol składnika	% wagowy surowca
Wprowadzone łupki naftowe		
Substancje ropopodne	K_C	32
Węglały nieorganiczne miareczkowanie kwasem	I_C	19
Stale substancje nieorganiczne z wyłączeniem węglanów nieorganicznych miareczkowalnych kwasem	S	49
Razem		100
Uzyskany produkt		
Suchy gaz	K_G	1
Olej i bitum	K_{OB}	23
Dwutlenek węgla		7
Koks z substancji naftowych	yK_C	4
Węglały nieorganiczne miareczkowalne kwasem	xI_C	15
Substancje nieorganiczne z wyłączeniem miareczkowalnych kwasem węglanów nieorganicznych	S	50
Razem		100

Ilość stałych produktów otrzymywanych podczas oddzielania węglowodorów z łupków naftowych sposobem według wynalazku podaje następujące równanie:

$$S + xI_C + yK_C = 0,686 S_0$$

w którym symbole mają znaczenie podane w tablicy 7.

Próbie tą prowadzono w temperaturze 401°C, pod ciśnieniem 280 kG/cm², w ciągu 2 godzin, dodając 60 g wody i przy wagowym stosunku łupków do wody wynoszącym 1,0.

Gdy wyczerpane łupki miareczkuje się kwasem to można określić ilość nieorganicznego węglanu miareczkowalnego kwasem w odpadowych częściach stałych po próbie i można wyrazić zależność pomiędzy zmierzoną ilością miareczkowalnego kwasem nieorganicznym węglanu po usunięciu węglowodorów xI_C i zmierzoną sumaryczną ilością łupków.

$$xI_C = 0,147 S_0$$

przy czym x oznacza udział początkowej ilości I_C węglanu pozostającego w częściach stałych.

Gdy odpadowe, stałe łupki praży się na powie-

trzu w ciągu 30 minut w temperaturze 538°C odpędzane są wszystkie substancje organiczne. Zmierzoną masę wszystkich substancji organicznych pozostających po usunięciu węglowodorów można wyrazić według zależności od sumarycznej ilości łupków naftowych jak następuje:

$$S + xI_C = 0,643 S_O.$$

Z ostatnich dwóch równań można wyznaczyć, że $S = 0,496 S_O$. Wartość ta ściśle odpowiada wartości S obliczonej z danych analitycznych dla wsadowych łupków naftowych.

Bardzo ważnym wynikiem wśród oznaczeń analitycznych wskazanych w tablicy 7 jest ilość dającego się miareczkować kwasem nieorganicznym węglanu w stałych, odpadowych łupkach. Wartość ta jest znacznie mniejsza od ilości dającego się miareczkować kwasem nieorganicznego węglanu we wsadowych łupkach i różnica pomiędzy tymi wartościami odpowiada 50—60% wagowych wytwarzanego gazowego dwutlenku węgla. Ilość dwutlenku węgla pochodzącego z naftowodnych substancji w łupkach naftowych może również być związana z ilością pozostałości. Na ogół, nieorganiczny węglan pozostaje nienaruszony w strukturze łupków naftowych podczas obróbki termicznej, jeśli temperatura nie przekracza 538°C. I tak, w procesach termicznej obróbki lub spalania gazu w retortach zazwyczaj nie występuje zmniejszenie ilości miareczkowanego kwasem nieorganicznym węglanu. Natomiast według wynalazku ilość dającego się miareczkować kwasem nieorganicznego węglanu w łupkach zmniejsza się.

Wyniki procesu periodycznego prowadzonego w ciągu 2 godzin w temperaturze 401°C wskazują na wpływ wagowego stosunku łupków do rozpuszczalnika na całkowitą wydajność produktów ciekłych i selektywność oleju.

W tych warunkach oddzielanie przebiega do końca przy wagowym stosunku łupków do rozpuszczalnika w zakresie około 1:1—1:2. Utrzymanie wagowego stosunku w tym zakresie umożliwia przenoszenie płynu i sprężanie mieszaniny łupków i rozpuszczalnika, a zatem możliwa jest ciągła obróbka pakowatej mieszaniny.

Tablica 8

Przykład	Próbka łupków naftowych ¹	Stosunek wagowy łupków do wody	Oczekiwana całkowita wydajność węglowodoru	% wagowy odzyskanego surowca jako	
				olej	bitum
I	A	1,0	22	13,2	8,3
III	A	0,6	22	13,5	6,5
XIII	B	1,0	16	11,8	9,0
XV	B	0,6	16	10,5	5,0
XII	C	1,0	22	17,8	9,2
XIV	C	0,6	22	14,4	7,4

Objaśnienia do tablicy 8:

1 oznaczenia próbek odpowiadają oznaczeniom z tablicy 1

W przykładzie XXXVIII przeprowadzono periodyczne oddzielenie węglowodorów z piasków smołowych sposobem według wynalazku. Reakcję prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 401°C pod ciśnieniem 287 kG/cm², przy ciśnieniu argonu 17,5 kG/cm². Surowiec składał się z 40 g piasków smołowych w 90 g wody. Próbę prowadzono w autoklawie typu Magne-Drive ze stopu Hastelloy C o pojemności 300 ml. Jako produkty otrzymano 2% wagowe gazu /wodór, dwutlenek węgla i metan/ oraz 8% wagowych oleju, przy czym procenty wagowe wyrażono w przeliczeniu na surowiec. Ciężar API oleju wynosił około 17,0, a zawartości siarki, niklu i wanadu wynosiły odpowiednio 2,7% wagowych oraz 45 i 30 ppm. Natomiast ciężar API oleju piaskowego otrzymywanego w procesie COFCAW wynosił 12,2, zawartość siarki, niklu i wanadu odpowiednio 4,6% wagowych oraz 74 i 182 ppm. Olej otrzymywany sposobem według wynalazku odznaczał się polepszoną jakością w stosunku do oleju wytwarzanego w procesie COFCAW.

Ponadto, wydajności gazu, oleju, bitumu i produktów stałych w tych przykładach wynosiły odpowiednio 2,5, 3,7, 3,4 i 86,5% wagowych w przeliczeniu na wsadowy piasek smołowy. Oznaczało to całkowite w zasadzie oddzielenie węglowodorów od wsadowego piasku smołowego. Sumaryczna ilość gazu, oleju, bitumu i frakcji stałych oraz wody, które oddzielono, stanowiła 97,4% wagowe sumy piasków smołowych i dodawanej wody.

Przykłady XXXIX—CXCII. W przykładach tych prowadzono periodyczny przerób różnych surowców węglowodorowych w różnych warunkach, ilustrując sposób według wynalazku w zakresie skutecznego krakowania, odsiarczania oraz w przypadku, gdy jako zawierający węgiel materiał stosowano łupki naftowe, piaski smołowe lub frakcję węglowodorową zawierającą parafiny, olefiny, związki równoważne olefinom lub związki acetylenowe jako takie albo jako podstawniki w związkach pierścieniowych, usuwania metali i ewentualnie nawet uwodornienia i deazotowania węglowodorów. Dlatego też węglowodory oddzielane z łupków naftowych, piasków smołowych lub miałow węglowych poddawano również krakowaniu, uwodornieniu, odsiarczaniu, usuwaniu metali i deazotowaniu. O ile nie zaznaczono inaczej, w każdym przypadku stosowano następujący sposób. Węglowodorowy surowiec, płyn zawierający wodę i składniki katalizatora, jeśli go stosowano, wprowadzano w temperaturze otoczenia do autoklawu Magne-Drive ze stopu Hastelloy C lub do autoklawu Magne-Dash ze stopu Hastelloy B i składniki te mieszano. Składniki katalizatora wprowadzano w części rozpuszczone w płynie zawierającym wodę lub jako części stałe w mieszaninie z płynem zawierającym wodę. O ile nie zaznaczono tego odrębnie, w każdej próbie dodawano wodę w takiej ilości, aby przy stosowanej temperaturze reakcji i objętości mieszaniny reakcyjnej gęstość wody wynosiła co najmniej 0,1 g/ml.

Autoklaw przepłukiwano argonem jako gazem obojętnym i zamknięto. Tego gazu obojętnego do-

dawano również w celu podwyższenia ciśnienia w układzie reakcyjnym. Udział argonu w sumarycznym ciśnieniu w temperaturze otoczenia zwano ciśnieniem argonu.

Temperaturę w układzie podwyższono do pożądanego poziomu, czemu towarzyszyło powstanie gęstej fazy płynnej zawierającej wodę. Autoklaw ogrzewano do temperatury otoczenia do temperatury 349°C w ciągu około 28 minut. Od temperatury 349 do 370°C autoklaw należało podgrzewać jeszcze około 6 minut. Od temperatury 370 do 400°C ogrzewano go również w ciągu około 6 minut. Po osiągnięciu przewidzianej temperatury końcowej utrzymywano ją na tym poziomie w pożądanym okresie czasu. Tę ostatnią stałą temperaturę i okres czasu w tej temperaturze określano odpowiednio jako temperaturę reakcji i czas reakcji. Podczas przebiegu reakcji zwiększano ciśnienie w układzie reakcyjnym. Ciśnienie, w chwili gdy rozpoczynało się odmierzenie czasu reakcji, określano ciśnieniem reakcji.

Mieszaninę reakcyjną utrzymywano w ciągu pożądanego okresu czasu w określonej temperaturze i pod określonym ciśnieniem, po czym gęstą fazę płynną zawierającą wodę rozprężano i oddestylowano rzutowo z naczynia reakcyjnego usuwając gaz, płyn zawierający wodę i lżejsze frakcje. W naczyniu reakcyjnym pozostawały cięższe frakcje, katalizator, jeśli go stosowano i inne części stałe. Lżejszymi frakcjami były ciekłe frakcje węglowodorowe o temperaturze wrzenia odpowiadającej lub niższej niż temperatura reakcji, a cięższe frakcje frakcją węglowodorową o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury reakcji.

Gaz, płyn zawierający wodę i lżejsze frakcje wyłapywano w naczyniu ciśnieniowym chłodzonym ciekłym azotem. Gaz usuwano przez ogrzanie tego naczynia do temperatury pokojowej i analizowano w podczerwieni, metodą spektroskopii masowej i chromatografii gazowej. Fazę zawierającą wodę i lżejsze frakcje wymywano z naczynia ciśnieniowego przy użyciu sprężonego gazu i ewentualnie przez ogrzanie. Płyn zawierający wodę i lżejsze frakcje rozdzielano przez dekantację. Rozdzielanie to ewentualnie przeprowadzono w późniejszym stopniu. Lżejsze frakcje analizowano metodą chromatografii gazowej.

Cięższe frakcje i części stałe, w tym ewentualnie katalizator wymywano z naczynia reakcyjnego przy użyciu chloroformu i cięższe frakcje rozpuszczano w tym rozpuszczalniku. Części stałe, a w tym katalizator, jeśli go stosowano, odsączano z roztworu zawierającego cięższe frakcje.

Po rozdzieleniu chloroform oddestylowano z cięższych frakcji po czym frakcje te łączono z lżejszymi frakcjami. Jeśli płyn zawierający wodę nie został jeszcze oddzielony od lżejszych frakcji to oddzielano go od połączonych roztworu lżejszych i cięższych frakcji przez odwirowanie i dekantację. Te połączone lżejsze i cięższe frakcje analizowano na zawartość niklu, wanadu i siarki, stosunek węgla do wodoru oraz ciężar API. Wodę analizowano na zawartość niklu i wanadu, a części stałe analizowano na zawartość niklu, wanadu i siarki. W celu określenia zawartości niklu, wa-

nadu i siarki stosowano metodę fluorescencji promieniami X.

Przykłady XXXIX—XLI ilustrują, że katalizator stosowany w sposobie według wynalazku nie ulega zatruciu związkami zawierającymi siarkę. Te trzy próby przeprowadzono w ciągu 4 godzin w tlenku węgla pod ciśnieniem 24,5 kG/cm² w 90 ml wody w autoklawie Magne-Dash o pojemności 240 ml. Jako katalizator w tych próbach stosowano rozpuszczalny trójtlenek ruteniu w ilości 0,1 g RuCl₃ · 1—3H₂O. Dodatkowo, w przykładzie XL, stosowano wodę zawierającą 1 ml tiofenu. Warunki reakcji i skład produktów dla każdego przykładu podano w tablicy 9. Obecność związku zawierającego siarkę, to jest tiofenu, nie powodowała zatrucia katalizatora lub zahamowania reakcji tlenku węgla z parą.

Tablica 9

Przykład	Temperatura reakcji °C	Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Skład produktu w znormalizowanych % molowych gazu		
			H ₂	CO ₂	CO
XXXIX	355	175	39	32	29
XL	368	175	25	23	52
XLI	368	178,5	26	22	52

W przykładzie XLII zilustrowano działanie katalizatora jako katalizatora reakcji i uwodornienia nienasyconych związków organicznych. 15 g 1-oktenu i 30 g wody umieszczono w autoklawie Magne-Dash o objętości 100 ml i utrzymywano w ciągu 7 godzin w temperaturze 350°C pod ciśnieniem 245 kG/cm² i pod ciśnieniem argonu 56 kG/cm², w obecności rozpuszczalnego RuCl₃ · 1—3H₂O jako katalizatora. W produktach reakcji stwierdzono występowanie dwutlenku węgla, wodoru, metanu, oktanu, cis i trans-2-oktenu oraz parafin i olefin o 5, 6 i 7 atomach węgla. Produkty te wskazują na przebieg krakowania i izomeryzacji szkieletu cząsteczki w miejscu występowania nienasycenia. Oktan otrzymywano z 40%-ową wydajnością, gdy 15 g 1-oktenu i 30 g wody poddawano reakcji w tym samym reaktorze w ciągu 3 godzin w obecności 0,1 g RuCl₃ · 1—3H₂O, w tej samej temperaturze, pod ciśnieniem 173,6 kG/cm² i pod ciśnieniem argonu 14 kG/cm². Oktan otrzymywano z 75%-ową wydajnością z tej samej mieszaniny reakcyjnej w tym samym reaktorze i w takich samych warunkach lecz przy czasie reakcji 7 godzin i pod ciśnieniem 244,4 ata i pod ciśnieniem argonu 56 kG/cm².

W przykładach XLIII—XLIV prowadzono próby, w których związki zawierające siarkę, na przykład tiofen i benzotiofen, rozkładano do węglowodorów, dwutlenku węgla i siarki elementarnej. Przykłady te wskazują na skuteczne działanie katalizatora w zakresie odsiarczania związków organicznych zawierających siarkę.

W przykładzie XLIII, mieszaninę reakcyjną 12 ml

tiofenu i 90 ml wody poddawano reakcji w ciągu 4 godzin w autoklawie Magne-Dash o pojemności 240 ml, w obecności 0,1 g rozpuszczalnego $\text{RuCl}_3 \cdot 1-\text{SH}_2\text{O}$ jako katalizatora w temperaturze 350°C , pod ciśnieniem $220,5 \text{ kG/cm}^2$ i pod ciśnieniem argonu $41,5 \text{ kG/cm}^2$. Otrzymywano węglowodory o 1–4 atomach węgla i 0,1 g stałej siarki elementarnej lecz nie stwierdzono występowania wykrywalnych ilości tlenków siarki i siarkowodoru.

W przykładzie XLIV, mieszaninę 23 ml roztworu 8% molowych tiofenu /to jest około 3% wagowych siarki/ w 1-heksanie i 90 ml wody poddawano reakcji w ciągu 4 godzin w autoklawie Magne-Desh o objętości 240 ml w obecności 2 g stałego tlenku glinu jako nośnika zawierającego 5% wagowych rutenu /ilość równoważnika 0,1 g $\text{RuCl}_3 \cdot 1-\text{SH}_2\text{O}$ / w temperaturze 350°C , pod ciśnieniem 245 kG/cm^2 i pod ciśnieniem argonu 42 kG/cm^2 .

Otrzymywano produkty węglowodorowe zawierające 0,9% wagowych siarki w postaci tiofenu w przeliczeniu na węglowodorowy surowiec. To zmniejszenie stężenia tiofenu odpowiadało 70% odsiarczeniu. Aktywność katalizatora nie uległa zmniejszeniu w ciągu 4 kolejnych prób periodycznych.

W przykładach XLV–LII prowadzono przerób próbek oleju gazowego z destylacji próżniowej i paliw reszkowych oraz zilustrowano skuteczne działanie katalizatora w zakresie odsiarczania, usuwania metali, krakowania i podwyższania jakości frakcji węglowodorowych.

Składy węglowodorowych surowców podano w tablicy 10. Oleje reszkowe stosowane w próbach według tych przykładów oznaczono w tablicy 10 literą „A”.

reszkowego Kafji. Przykłady XLV podano dla porównania i opisano w nim przerób oleju gazowego z destylacji próżniowej w warunkach podobnych do podanych w przykładach XLVI–XLVIII lecz bez katalizatora. Warunki prowadzenia prób, skład produktu oraz ilość usuniętej siarki, niklu i wanadu w tych próbach podano w tablicy 11. Ciekłe produkty scharakteryzowano jako niższe lub wyższe wrzące w zależności od tego czy ich temperatura wrzenia odpowiada, jest niższa albo jest wyższa od temperatury reakcji. Temperatura reakcji wynosiła 375°C i w każdej z prób reakcję prowadzono w autoklawie Magne-Desh ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml. Ruten, rod i osm dodawano odpowiednio w postaci rozpuszczalnego $\text{RuCl}_3 \cdot 1-\text{SH}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ lub $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Procent siarki niklu i wanadu usuwanych w procesie podawano jako procentową zawartość siarki, niklu i wanadu we wsadzie węglowodorowym, usuwaną z produktu.

Porównanie wyników podanych w tablicy 11 wskazuje, że proces termicznej obróbki nawet bez dodania z zewnątrz katalizatora powoduje znaczne krakowanie i podwyższenie jakości oraz nieznaczne odsiarczenie frakcji węglowodorowej. Przy względnie dużym stosunku oleju gazowego do wody, składy produktów otrzymywanych podczas obróbki termicznej i obróbki w obecności katalizatora rutenowego są podobne. Przy mniejszych wartościach wagowego stosunku oleju do wody, analiza produktów wskazuje na mniejszy zakres krakowania w obecności katalizatora rutenowego. Ponadto, w podobnych warunkach i przy użyciu katalizatora rutenowego lub mieszanego katalizatora rodowoosmowego, przebiega całkowita w

Tablica 10

Skład w % wagowych	Próżniowy olej gazowy	Atmosferyczna pozostałość olejów A		Oleje z piasków smołowych		Atmosferyczna pozostałość olejów — B			C próżniowa pozostałość olejów
		C	Kafji	pierwszej destylacji	Frakcje górne	Kafji	C	Cyrus	
Siarka	2,56	3,6	4,3	4,56	5,17	3,89	3,44	5,45	4,64
Wanad		30	84	182	275	93	25	175	54
Nikiel		14	30	74	104	31	16	59	34
Węgiel				83,72	82,39	84,47	85,04	84,25	84,88
Wodór				10,56	9,99	10,99	11,08	10,20	10,08
Stosunek atomowy wodoru do węgla				1,514	1,455	1,56	1,56	1,45	1,43
ciężar właściwy w $^\circ\text{API}$				12,2	7,1	14,8	15,4	9,8	5,4
Frakcja wrząca poniżej temperatury $332,2^\circ\text{C}$	15	15	15	29,4	9,7	10,6	12,0	6,9	9,1

Przykłady XLV–XLIII dotyczą oleju gazowego z destylacji próżniowej, przykłady XL–L dotyczą oleju reszkowego z destylacji atmosferycznej i przykłady LI–LII dotyczą oleju

zasadzie konwersja ciekłego surowca do gazów i ciekłych produktów o temperaturze wrzenia niższej lub równej temperaturze reakcji. Siarka usuwana przez odsiarczanie występuje w formie sta-

Tablica 11

	Przykład							
	XLV	XLVI	XLVII	XLVIII	XLIX	L	LI	LII
Ciśnienie reakcji kG/cm ²	189	161	245	259	255,5	264,25	254,1	255,5
Ciśnienie argonu kG/cm ²	31,5	31,5	21	31,5	28	31,5	28	28
Czas reakcji w godzinach	7	6	6	2	16	16	13	13
Stosunek wagowy oleju do wody	5,4	6	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Ilość dodanej wody w g	20	20	96	90	96	96	96	96
Katalizator	brak	Ru	Ru	Cs+Rh	Ru	Os	Ru	Os
Stężenie katalizatora ^{1/}	—	0,03	0,04	0,07+0,03	0,03	0,09	0,03	0,09
Skład produktu ^{2/}								
Gaz	3	4	11	21	12	22	10	10
Niżej wrząca ciecz	49	46	79	79	50	—	22	30
Wyżej wrząca ciecz	48	50	10	0	3	—	68	51
Zawartość siarki ^{3/}	2,36	2,25	1,97	2,08	2,0	2,6	2,8	3,4
Zawartość niklu ^{3,4/}	—	—	—	—	9	—	10	2
Zawartość wanadu ^{3,4/}	—	—	—	—	6	—	16	9
% usuniętej siarki	8	12	23	20	48	28	34	20
% usuniętego niklu	—	—	—	—	36	—	67	93
% usuniętego wanadu	—	—	—	—	80	—	81	89

Objaśnienia do tablicy 11:

- 1/ ilość dodawanego katalizatora podano w gramach, dodawano w tym samym porządku jak wymieniono odpowiedni katalizator
- 2/ w % wagowych na węglowodór w surowcu, chyba że zaznaczono inaczej
- 3/ z analizy połączonych frakcji ciekłych
- 4/ części na milion.

ki elementarnej jeśli gęstość wody wynosi co najmniej 0,1 g/ml, na przykład, w przypadku, gdy wagowy stosunek oleju do wody wynosi 0,2 lub 0,3. Usuwana siarka występuje jednak w postaci siarkowodoru, jeśli gęstość wody jest mniejsza niż 0,1 g/ml, gdy na przykład wagowy stosunek oleju do wody wynosi 5,4 lub 6. Wskazuje to jasno na zmianę mechanizmu odsiarczania związków organicznych w zetknięciu z gęstą fazą zawierającą wodę w zależności od gęstości wody w tej fazie.

W przykładach LIII—LIV prowadzono próby z zastosowaniem promotorów katalizatora. Wodortlenki i węglany metali zasadowych oraz tlenki metali przejściowych, a zwłaszcza tlenki metali grup IVB, VB, VIB i VIIB układu okresowego pierwiastków, nie działają jako katalizatory w procesie reformingu wodą lecz skutecznie promują aktywność katalizatorów, przyspieszających reforming wodą.

Promotor można dodawać w postaci stałej i części stałych rozproszonych w mieszaninie reakcyjnej albo jako rozpuszczalną w wodzie sól, na przykład chlorek manganu lub nadmanganianu potasowego, z którego wytwarza się odpowiedni tlenek w warunkach stosowanych w sposób według wynalazku. Promotor można ewentualnie osadzić na nośniku i stosować jako taki, w nieruchomym złożu katalizatora, albo też można go rozprzestrzenić w płynie zawierającym wodę. Stosunek liczby atomów metalu w promotorze do liczby atomów metalu w katalizatorze wynosi około 0,5—50, korzystnie około 3—5.

Wydajności produktów w procesie reformingu wodą są dobrymi wskaźnikami promowania aktyw-

ności katalizatora. W procesie reformingu, wodą, wodór i tlenek węgla powstają in situ w wyniku reakcji części węglowodorowego surowca z wodą. Powstający tlenek węgla reaguje in situ z wodą tworząc dwutlenek węgla i dodatkową ilość wodoru. Wytwarzany w ten sposób wodór reaguje z częścią węglowodorowego surowca w kierunku wytwarzania związków nasyconych. Ponadto, pewna ilość węglowodorów ulega hydrokrakowaniu do metalu. I tak, wydajności nasyconego produktu, dwutlenku węgla i metalu są dobrym miernikiem działania promującego, gdy promotor jest obecny w katalizatorze.

Wydajności heksanu otrzymywane podczas przeobrażenia 1-heksenu według przykładów LIII i LIV zilustrowano odpowiednio na rysunkach fig. 5 i 6. Wydajność heksanu podano jako % molowy 1-heksanu z surowca ulegającego konwersji do heksanu w produkcie.

W przykładach LIII i LIV reakcję prowadzono w ciągu 2 godzin w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o pojemności 300 ml wypełnionym 90 g wody i 17±0,5 g 1-heksanu w temperaturze 350°C. Punkty oznaczone od 1 do 5 na fig. 5 odpowiadają próbom prowadzonym pod ciśnieniem odpowiednio 241,5, 238, 196, 241,5 245 kG/cm² i pod ciśnieniem argonu odpowiednio 45,5, 45,5, 0, 43,4 i 43,4 kG/cm². Próby odpowiadające punktom oznaczonym cyframi od 1 do 3 prowadzono z dodatkiem 0,2 g dwutlenku manganu jako promotora, a próby oznaczone cyframi 4 do 5 prowadzono bez promotora. Próby oznaczone punktami 1 do 3 na fig. 6 prowadzono pod ciśnieniami

odpowiednio 196, 249,2 i 203 kG/cm² oraz pod ciśnieniami argonu 45,5 kG/cm².

Na fig. 5 zilustrowano zwiększanie się wydajności heksanu ze wzrostem ilości katalizatora rutenowego bez dodatku promotora lub z dodatkiem 0,2 grama dwutlenku manganu jako promotora. Podobnie, na fig. 6 zilustrowano zwiększenie wydajności heksanu ze wzrostem ilości dwutlenku manganu jako promotora w obecności 0,1 g RuCl₃ · 1—3H₂O jako katalizatora. Wykresy te wskazują, że sam promotor bez katalizatora nie wykazuje aktywności katalitycznych w kierunku reformingu wodą a wydajność heksanu wynosi poniżej 2% molowych w przeliczeniu na surowiec. Natomiast przy danym stężeniu katalizatora dodatek 0,2 grama promotora istotnie zwiększa wydajności heksanu w produkcie.

W przykładach LV—LXVIII prowadzono próby w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml z zastosowaniem 0,1 g RuCl₃ · 1—3H₂O jako katalizatora i 0,2 g różnych tlenków metali przejściowych, w ciągu 2 godzin w temperaturze 350°C. W każdej z tych prób ciśnienie argonu wynosiło 45,5 kG/cm². Wydajności heksanu, dwutlenku węgla i metanu podano w tablicy 12.

wy surowiec wskazuje względny zakres, w którym przebiegają przeciwstawne reakcje hydrokrakowania i tworzenia wodoru in situ na drodze reformingu wodą. Wyniki podane w tablicy 12 wskazują, że dany promotor katalizuje hydrokrakowanie i wytwarzanie wodoru w różnym stopniu. Dobierając zatem odpowiedni promotor można ukierunkować selektywność hydrokrakowania lub wytwarzania wodoru, jak również promować aktywność katalizatora.

Nie zaproponowano żadnego wyjaśnienia działania wodorotlenków i węglanów metali zasadowych oraz tlenków metali przejściowych jako promotorów aktywności katalizatorów stosowanych w sposobie według wynalazku. Jest jednakże dowód wskazujący, że promowanie katalitycznej aktywności przez tlenki metali przejściowych jest co najmniej efektem chemicznym, a nie efektem powierzchniowych. Dla ilustracji, próbę według przykładu LXIX przeprowadzono w takich samych warunkach jak próbę według przykładu LV lecz zamiast 1 g aktywnego węgla w kawałkach, jako katalizatora o silnie rozwiniętej powierzchni, zawierającego 5% wagowych rutenu stosowano 0,5 milimola rutenu, co odpowiada 0,1 g RuCl₃ · 1—3H₂O, bez promotora. Częstki węgla mają powierzchnię

Tablica 12

Przykład	Promotor	Skład surowca w g		Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Wydajności		
		1-heksen	Woda		heksan w % molowych wprowadzanego węglowodoru	dwutlenek węgla w molach	metan w molach
LV	—	17,8	88,8	206	25	0,04	0,03
LVI	V ₂ O ₅	16,4	90,9	—	39	0,07	0,04
LVII	Cr ₂ O ₃	16,6	89,8	232,75	32	0,07	0,02
LVIII	MnO ₂	16,9	90,0	245	57	0,05	0,06
LIX	Fe ₂ O ₃	15,9	88,7	—	37	0,09	0,03
LX	TiO ₂	16,5	89,1	—	30	0,05	0,03
LXI	MoO ₃	16,4	89,5	241,5	30	0,065	0,06
LXII	CuO	16,2	89,8	—	17	0,025	—
LXIII	BaO	16,3	90,0	227,5	2	0	0
LXIV	ZnO	16,4	90,1	252	27	0,08	0,011
LXV	Nb ₂ O ₅	16,5	90,5	210	26	0,068	0,010
LXVI	Ta ₂ O ₅	12,5	75,8	269,5	27	0,038	0,007
LXVII	ReO ₂	16,4	89,2	—	27	0,01	—
LXVIII	WO ₃	17,6	90,6	—	33	0,053	0,009

Zaobserwowano zwiększenie wydajności heksanu dla wszystkich tlenków z wyjątkiem tlenku barowego. Tylko nieznaczne zwiększenie wydajności heksanu wystąpiło w przypadku użycia tlenku miedziowego. Wskazuje to, że skuteczne zwiększenie aktywności katalitycznej reformingu wodą osiąga się przy zastosowaniu przede wszystkim tlenków metali przejściowych.

Molowy stosunek wydajności metanu do molowej wydajności dwutlenku węgla lub molowej wydajności heksanu w przeliczeniu na węglowodoro-

właściwą 500 m²/g. Wydajność heksanu wynosi 12% molowych, a wydajność dwutlenku węgla wynosi 0,017 mola. Obie te wydajności są mniejsze od odpowiadających im w próbie według przykładu LV, prowadzoną bez promotora.

Przykłady LXX—LXXVI ilustrują różny stopień efektywności przy różnych kombinacjach katalizatorów i promotorów w zakresie katalizowania krakowania, uwodornienia, izomeryzacji oraz izomeryzacji położenia podwójnego wiązania węglowodorów surowca. W każdym przypadku jako su-

rowiec węglowodorowy stosowano roztwór 36% molowy 1-heksanu w rozcieńczonym benzenie, za wyjątkiem przykładu LXXIV, w którym zamiast benzenu stosowano etylobenzen. Próby przeprowadzono w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml, pod ciśnieniem argonu 45,5 kG/cm² w temperaturze 350°C, a czas reakcji wynosił 2 godziny. Skład surowca, ciśnienia, skład katalizatora, wydajności produktu i stopnie konwersji 1-heksanu surowca podano w tablicy 13.

zanika reakcja izomeryzacji łańcucha lecz wciąż występuje reakcja izomeryzacji położenia podwójnego wiązania. Żaden z katalizatorów stosowanych w próbach według przykładów LXX—LXXXVI nie powoduje skutecznego krakowania lub uwodornienia rozcieńczalników to jest benzenu i etylobenzenu. W przypadku etylobenzenu stosowanego jako rozpuszczalnik obserwuje się wytwarzanie jedynie śladowych ilości produktów dealkilowania, to jest benzenu i toluenu.

W przykładach LXXXVII—LXXXIII wykazano względnie dużą skuteczność działania niektórych

Tablica 13

Skład surowca w g	Przykład						
	LXX	LXXI	LXII	LXIII	LXXIV	LXXV	LXXVI
Węglowodory	18	17	15	17	17	16	16
Woda	91	91	90	91	91	91	91
Ciśnienie w czasie reakcji w kG/cm ²	182	238	251,5	248,5	248,5	248,5	231
Skład katalizatora w g							
RuCl ₃ · 1—3H ₂ O	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na ₂ CO ₃	—	0,3	0,3	0,6	0,3	0,3	0,3
TaCl ₅	—	0,2	—	—	0,2	0,2	—
TiO ₂	—	—	—	—	—	—	0,2
Wydajność produktu w % molowych na wprowadzany 1-heksen							
metan	1	7	4	2	5	4	6
n-pentan	1	12	7	5	7	6	9
n-heksan	26	71	66	68	87	82	84
% konwersji wprowadzonego 1-heksanu	97	98	97	97	98	99	99

Duży stopień konwersji 1-heksanu w próbie według przykładu LXX jest wynikiem izomeryzacji łańcucha do metylopentenów i izomeryzacji położenia podwójnego wiązania do 2 i 3-heksenu, lecz w układzie katalizatora bez promotora wydajność heksanu wynosi tylko 26%. Znaczne zwiększenie wydajności heksanu ma miejsce w przypadku dodania tlenku metalu przejściowego, soli metalu przejściowego, na przykład pięciochlorku, tantalu, która w warunkach reakcji tworzy tlenek metalu przejściowego lub węglanu metalu zasadowego. Przy użyciu katalizatora zasadowego całkowicie

składników katalizatora w sposobie według wynalazku w zakresie katalizowania krakingu węglowodorów alkiloaromatycznych. W każdej z tych prób jako węglowodorowy surowiec stosowano roztwór zawierający 43% molowych 1-heksanu i 57% molowych etylobenzenu. Próby prowadzono w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml a węglowodór kontaktowano z wodą w ciągu 2 godzin w temperaturze 350°C pod ciśnieniem argonu 45,5 kG/cm². Skład surowca, ciśnienia reakcji, składy katalizatora i wydajności produktu podano w tablicy 14.

Tablica 14

Skład surowca w g	Przykład						
	LXXXVII	LXXXVIII	LXIX	LXXX	LXXXI	LXXXII	LXXXIII
1	2	3	4	5	6	7	8
Węglowodory	17	17	18	17	16	16	16
Woda	89	91	90	90	91	90	90
Ciśnienie w czasie reakcji w kG/cm ²	224	213,5	203	203	185,5	178,5	178,5

1	2	3	4	5	6	7	8
Skład katalizatora w g							
$\text{RuCl}_3 \cdot 1\text{--}3\text{H}_2\text{O}$	—	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Na_2CO_3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
H_2PtCl_6	—	0,1	—	—	—	—	—
CoCl_2	—	—	—	—	—	—	0,1
$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0,05	—	—	0,1	0,2	—	—
$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	0,10	—
PdCl_2	—	—	0,1	—	—	—	—
Wydajność							
heksan ^{1/}	20	68	47	85	85	88	58
benzen ^{2/}	1	2	1	4	3	3	1
toluen ^{2/}	1	1	2	14	8	4	1

Objaśnienia do tablicy 14:

1/ wytworzony z 1-heksanu i podany w % molowych wprowadzonego 1-heksanu

2/ wytworzony z etylobenzenu i podany w % molowych wprowadzonego alkilobenzenu

Wszystkie katalizatory stosowane w próbach LXXVII—LXXXIII skutecznie katalizują reakcję reformingu wodą z wykorzystaniem 1-heksenu lecz tylko iryd i rod są aktywnymi katalizatorami roz-

rywiania etylobenzenu do benzenu i toluenu. Porównanie wydajności produktów uzyskiwanych w próbach LXXX—LXXXII wskazują, że rozrywanie węglowodorów alkiloaromatycznych przebiega przy użyciu katalizatora, w którym iryd lub rod występuje łącznie z innym katalizatorem lecz w katalizatorze nie może występować sam iryd lub rod. W przykładach LXXXVI—LXXXVI przedstawiono reakcję rozrywania alkilobenzenu sposobem według wynalazku przy użyciu katalizatora

W przykładzie LXXXVII wskazano możliwość krakowania nasyconych węglowodorów sposobem według wynalazku przy użyciu katalizatora stosowanego w przykładzie LXXX. W próbie tej 15,9 g n-heptanu i 92,4 g wody mieszano w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml i reakcję prowadzono w ciągu 2 godzin w temperaturze 350°C pod ciśnieniem 217 kG/cm² i pod ciśnieniem argonu 45,5 kG/cm². W reakcji tej powstaje 0,67 g metanu, co odpowiada 4,2% wagowym n-heptanu z surowca. Występowanie w produktach jedynie śladowych ilości związków o liczbie atomów węgla większej niż w metanie wskazuje, że jeśli cząsteczka nasyconego węglowodoru ulega krakowaniu to krakowanie to przebiega do końca.

W przykładach LXXXVIII—CXVII prowadzono przerób piasków smołowych w reaktorze Magne-

Drive ze stopu Hastelloy C o objętości 300 ml. Właściwości piasków smołowych stosowanych w tych próbach podano w tablicy 10. Odpędowy olej smołowy jest olejem smołowym z przeróbki zachowawczej, którego właściwości podano w tablicy 10 lecz, z którego usunięto około 25% wagowych

Tablica 15

Skład surowca w molach	Przykład		
	LXXXIV	LXXXV	LXXXVI
etylobenzen	0,15	—	—
propylobenzen	—	0,050	—
toluen	—	—	0,16
n-heptan	—	0,12	—
woda w gramach	91	91	92
Ciśnienie w czasie reakcji kG/cm ²	171,5	210	203
Skład produktu w molach			
metan	0,05	0,05	0,008
benzen	0,001 /1 ^o /1/	0,001 /2 ^o /1/	0,005 /3 ^o /1/
toluen	0,018 /12 ^o /1/	0,007 /14 ^o /1/	0,15
etylobenzen /razem z ksylenem/	0,13	0,004 /8 ^o /1/	0,001 /0,6 ^o /1/
propylobenzen	—	0,039	—

Objaśnienia do tablicy 15

1/ % molowy wprowadzanych alkiloaromatów podano w nawiasach

lżejszych substancji. Oleje smołowe z przeróbki zachowawczej stosowano jako surowiec do prób LXXXVIII—CIII, a odpędowy olej smołowy stosowano do prób według przykładów CIV—CXVII. Warunki prowadzenia prób i wyniki analiz uzyskanych produktów podano w tablicach 16 i 17.

W każdym doświadczeniu temperatura wyno-

siła 400°C. Ruten, rod i osm dodawano odpowiednio w postaci rozpuszczalnej $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ i $\text{OsCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. W zależności od rozpuszczalności w wodzie każdy ze składników katalizatora w tych próbach dodawano w postaci wodnego roztworu lub części stałych rozproszonych w wodzie.

Tablica 16

Przykład	Czas reakcji w godzinach	Ciśnienie w czasie reakcji kG/cm ²	Ciśnienie argonu kG/cm ²	Ilość dodanej wody w g	Stosunek wagowy oleju do wody	Katalizator	Ilość dodawanego katalizatora w podanej kolejności
XXXVIII	6	318,5	31,5	91	1:3	Rh+Os	0,15—0,14
XXXIX	6	325,5	31,5	90	1:3	Ru	0,15
XC	2	322	31,5	90	1:3	Ru	0,15
XCI	6	308	31,5	90	1:3	—	—
XCII	3	304,5	28	90	1:3	—	—
XCIII	1	304,5	28	90	1:3	—	—
XCIV	3	304,5	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
XCV	1	315	28	91	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
XCVI	1	309,75	28	90	1:3	Ru+Os	0,15+0,14
XCVII	2	287	28	90	1:3	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_4$	0,10+0,10
XCVIII	1	297,5	28	80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20
IC	1	297,5	23	80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20
C	1	304,5	28	90	1:3	$\text{FeCl}_3 + \text{MnO}_2$	0,10+0,05
CI	2	294	28	80	1:3	NaOH	0,14
CII	2	294	28	80	1:3	Ru+NaOH	0,15+0,04
CIII	1	301	28	91	1:3	MnO_2	0,30
CIV	1	301	28	90	1:3	—	—
CV	3	301	28	90	1:3	—	—
CVI	3	301	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
CVII	1	304,5	28	90	1:3	Rh+Os	0,15+0,14
CVIII	1	311,5	28	90	1:3	Ru+Os	0,15+0,14
CIX	2	290,5	28	80	3:8	Ru	0,15
CX	2	297,5	28	90	1:3	$\text{FeCl}_3 + \text{MnO}_4$	0,10+0,10
CXI	1	307	28	80	1:2	Rh+Os	0,15+0,20
CXII	1	295,75	28	80	1:2	Ru+Os	0,15+0,20
CXIII	1	287	28	90	1:3	$\text{FeCl}_3 + \text{ZnO}_2$	0,10+0,05
CXIV	1	301	28	90	1:3	Ru+ MnO_2	0,15+0,05
CXV	1	301	28	90	1:3	Ru+ MnO_2	0,15+0,30
CXVI	2	304,5	28	80	1:3	NaOH	0,04
CXVII	1	297,5	28	90	1:3	MnO_2	0,30

Tablica 17

Przykład	Skład produktu w % wagowych, % usuniętych ¹⁾ na wprowadzony węglowodór						
	Gaz	Fracje lekkie	Fracje ciężkie	ciała stałe	siarki	niklu	wanadu
1	2	3	4	5	6	7	8
LXXXVIII	8,6	77,7	5,2	7,8	48	—	—
LXXXIX	3,3	70,2	6,0	13,8	48	—	—
XC	2,3	76,7	12,7	8,5	48	—	—
XCI	3,7	84,2	5,7	6,4	56	—	—
XCII	11,2	75,2	8,6	5,0	63	95	74
XCIII	1,3	70,6	27,1	1,0	36	69	77
XCIV	12,1	72,0	8,3	7,7	35	97	84
XCV	0,3	75,2	16,8	5,4	52	—	86
XCVI	2,7	21,1	5,3	5,3	33	28	64

c.d. tablicy 17

1	2	3	4	5	6	7	8
XCVII	4,1	68,3	23,9	5,1	25	94	86
XCVIII	1,7	66,4	28,9	3,3	—	—	—
IC	4,3	60,5	32,3	3,0	71	78	74
C	5,0	66,0	27,8	1,0	33	19	70
CI	2,7	72,1	23,0	2,2	74	85	82
CII	8,0	68,9	14,7	8,5	77	89	84
CIII	7,7	68,6	22,4	1,3	80	80	96
CIV	1,0	62,9	39,4	0,1	39	42	75
CV	5,9	67,2	20,0	6,9	49	77	96
CVI	16,0	63,0	12,0	9,0	42	88	83
CVII	3,6	54,9	31,7	3,2	37	82	88
CVIII	1,0	67,8	25,0	7,4	59	79	92
CIX	3,1	62,0	26,8	7,4	81	8	88
CX	8,1	61,7	30,0	5,9	28	98	76
CXI	5,0	48,5	43,1	3,4	—	—	—
CXII	4,7	55,0	35,2	5,1	33	77	77
CXIII	5,5	52,0	41,8	0,7	81	17	91
CXIV	6,7	56,4	31,5	5,4	82	94	95
CXV	5,7	59,2	32,4	2,7	82	93	91
CXVI	5,0	59,9	32,2	2,9	37	91	92
CXVII	5,7	59,8	33,2	1,3	80	86	93

Wyjaśnienia do tablicy 17:

1/ wartości otrzymane z analizy połączonych frakcji lekkich i ciężkich

2/ ciężar podany w °API

3/ suma % wagowych wprowadzanych węglowodoru i wody oraz katalizatora odzyskanego jako produkt i wody.

Tablica 17A

c.d. tablicy 17A

Przykład	Stosunek atomowy wodoru do węgla	Ciężar ^{2/}	Bilans wagowy ^{3/}
1	9	10	11
LXXXVIII	—	—	100,7
LXXXIX	—	—	101,2
XC	—	—	99,6
XCI	—	—	97,2
XCII	1,451	20,5	100,2
XCIII	1,362	20,5	99,4
XCIV	1,441	22,7	~100,8
XCV	1,513	—	99,7
XCVI	1,408	20,8	99,7
XCVII	—	14,0	99,1
XCVIII	—	—	99,8
IC	—	20,7	101,2
C	—	—	100,4
CI	—	—	99,7
CII	—	—	100,6
CIII	—	—	99,8
CIV	—	—	99,9
CV	1,418	12,5	99,7
CVI	1,442	18,9	100,9
CVII	1,481	12,5	100,2
CVIII	1,435	12,1	99,6
CIX	—	12,2	99,3
CX	—	10,0	100,3
CXI	—	—	100,0
CXII	—	14,4	100,1

35

1	9	10	11
CXIII	—	—	100,2
CXIV	—	—	100,0
CXV	—	—	99,9
CXVI	—	—	100,0
CXVII	—	—	100,3

40

45

50

55

60

65

Porównanie wyników podanych w tablicy 17 wskazuje, że wytwarzanie gazu i stałej pozostałości oraz ilość usuniętej siarki i metali zwiększa się z wydłużeniem czasu reakcji od 1 do 3 godzin, w przypadku reakcji bez dodania katalizatora. Dodanie katalizatora nieznacznie zwiększa wydajność pozostałości stałych i ciężar API ciekłego produktu lecz w odróżnieniu od surowców innych niż oleje smołowe, ma niewielki wpływ na wydajności produktów hydrokrakowania i wartości stosunku liczby atomów węgla do wodoru. Ponadto, zmiana wartości wagowego stosunku oleju do wody z 1:3 do 1:2 powoduje na ogół zmniejszenie ilości usuwanej siarki i metali oraz ujemnie wpływa na rozkład produktów. W przypadku surowców innych niż olej smołowy przesunięcia w składzie produktów są mniej niekorzystne ze wzrostem wagowego stosunku węglowodoru do wody aż do wartości 1:1.

Wyniki uzyskane dla cięższych odpędowych olejów smołowych są podobne do uzyskiwanych dla olejów smołowych z przeróbki zachowawczej. Jedyną różnicę stanowi tu zwiększenie się konwersji frakcji cięższych do frakcji lżejszych dla odpę-

dowego oleju smołowego z wydłużeniem czasu reakcji od 1 do 3 godzin, podczas gdy dla oleju smołowego z przeróbki zachowawczej konwersja taka przebiega w zasadzie do końca w ciągu około 1 godziny.

Sumaryczne wydajności i składy produktów gazowych uzyskanych w tych próbach, których wyniki zawarte są w tablicy 17, podano w tablicy 18. We wszystkich przypadkach, głównym składnikiem gazowych produktów jest argon, który stosuje się do utrzymania ciśnienia w reaktorze, z tym, że nie wskazano go w tablicy 18. Zmiana wagowego stosunku oleju do wody z 1:3 do 1:2 oraz/lub zwiększenie czasu reakcji prowadzi do zwiększenia wydajności gazu. Dodanie katalizatora również zwiększa wydajność gazowych produktów.

meo lub jako promotora w obecności katalizatora reformingu wodą. Zakres odsiarczenia zmniejsza się jednak ze wzrostem czasu reakcji tak jak to ma miejsce w przypadku surowców węglowodorowych innych, niż oleje smołowe. We wszystkich przypadkach, siarka usuwana z oleju występuje w postaci siarki elementarnej, a nie dwutlenku siarki lub siarkowodoru.

Porównanie wyników podanych w tablicy 17 wskazuje, że nie występuje znaczniejsze usunięcie metali nawet gdy czas reakcji jest krótszy niż 1 godzina, a nawet bez dodania zewnętrznego katalizatora. Ilość usuwanych metali zwiększa się jednak w przypadku dodania katalizatora i/lub tlenku metalu przejściowego lub wodorotlenku albo węglanu metalu zasadowego.

W przykładach CXVIII—CLXXI prowadzono

Tablica 18

Przykład	Obecność dodanego z zewnątrz katalizatora	Czas reakcji godziny	Stosunek wagowy oleju do wody	Skład produktów gazowych w % molowych na produkty gazowe			Produkty gazowe % wagowe
				H ₂	CO ₂	CH ₄	
XCIII	Nie	1	1:3	2,8	3,1	3,4	1,4
XCII	Nie	3	1:3	3,3	5,2	6,9	11,2
XCIV	Tak	3	1:3	—	5,2	8,1	12,1
IC	Tak	1	1:2	5,1	4,5	5,8	4,3
CI	Nie	1	1:3	1,0	3,8	8,4	1,0
CV	Nie	3	1:3	3,0	5,6	7,5	5,9
CVII	Tak	1	1:3	3,7	3,0	4,2	3,6
CVI	Tak	3	1:3	4,5	7,1	8,4	16,0

Występowanie dwutlenku węgla i wodoru w gazowych produktach otrzymanych z prób według przykładów XCII, XCIII, XCIV i XCV sugeruje, że wodór i dwutlenek węgla powstają nawet bez dodania zewnętrznych katalizatorów, prawdopodobnie w efekcie katalitycznego działania metali znajdujących się w olejach smołowych.

Porównanie wyników podanych w tablicy 17 wskazuje, że dodanie katalizatora zwiększa zazwyczaj stopień odsiarczenia w stosunku do procesu bez dodania zewnętrznego katalizatora. Ponadto, stopień odsiarczenia zwiększa się wyraźnie w przypadku dodania tlenku metalu przejściowego albo wodorotlenku lub węglanu metalu zasadowego, sa-

próby w reaktorze Magne-Drive ze stopu Hastelloy C o objętości 300 ml z zastosowaniem oleju Kafji i oleju resztkowego z destylacji atmosferycznej C. Właściwości tych olei resztkowych oznaczonych literą „B” podano w tablicy 10. W próbach według przykładów CXVIII—CXXXV stosowano olej resztkowy z destylacji atmosferycznej Kafji a w próbach według przykładów CXXXVII—CLXXI stosowano olej resztkowy z destylacji atmosferycznej C. Warunki reakcji podano w tablicy 19. Wszystkie doświadczenia prowadzono w temperaturze 400°C, o ile nie zaznaczono inaczej w tablicy 19. Wyniki prób podano w tablicy 20.

Tablica 19

Przykład	Czas reakcji godziny	Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Ciśnienie argonu kG/cm ²	Stosunek wagowy oleju do wody	Ilość dodanej wody w g	Katalizator	Ilość dodawanego katalizatora w g, w podanej kolejności
1	2	3	4	5	6	7	8
CXVIII	13 1/2	252	28	1:3,2	96	Os 4/	0,2
CXIX	8 1/2	255,5	28	1:3,2	96	Ru 5/	0,12
CXX	2 1/2	318,5	31,5	1:3	90	Rh 5/ Os	0,12, 0,17
CXXI	6 1/2	252	31,5	1:3	90	—	—
CXXII	6 1/2	252	31,5	1:3	90	—	—

1	2	3	4	5	6	7	8
CXXIII	6 ^{1/}	175	31,5	4:1	30	—	—
CXXIV	6	311,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
CXXV	4	315	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
CXXVI	1	308	28	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
CXXVII	1	301	28	1:3	90	Ru, Os	0,3, 0,4
CXXVIII	1	290,5	28	1:3	90	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
CXXIX	1	290,5	28	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
CXXX	1	290,5	28	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
CXXXI	1	301	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
CXXXII	1	287	28	1:2	80	Ru, Os,	0,15, 0,2
CXXXIII	1	280	28	1:1	60	Ru, Os,	0,15, 0,2
CXXXIV	1	297,5	28	1:2	80	Ru, Os,	0,15, 0,2
CXXXV	1	290,5	28	1:1	60	Ru, Os,	0,15, 0,2
CXXXVI	1	301	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,6
CXXXVII	2	301	28	1:3,75	80	Ru, NaOH	0,15, 10
CXXXVIII	1	297,5	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
CXXXIX	1	295,75	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
CXL	1	294	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
CXLI	1	297,5	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,2
CXLII	1	287	28	1:1	60	Ru, Os,	0,15, 0,2
CXLIII	1	322	28	1:2	80	Ru, Os,	0,15, 0,2, 0,3
						H ₂ WO ₄	
CXLIV	1	308	28	1:2	80	Ru, Os, TiO ₂	0,15, 0,2, 0,3
CXLV	1	311,5	28	1:3	90	KOH	0,5
CXLVI	1	318,5	28	1:3	90	KOH	1
CXLVII	2	294	28	1:3	90	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
CXLVIII	2	308	28	1:3	90	Ru, TaCl ₅	0,15, 0,2, 0,3
						Na ₂ CO ₃	
CIL	2	308	28	1:3	90 ^{8/}	Ru, Na ₂ CO ₃	0,15, 0,3
CL	18 ^{2/}	273	35	1:3	90	Ru,	0,12
CLI	16 ^{3/}	261,25	31,5	1:3,2	96	Os	0,2
CLII	16 ^{3/}	255,5	35	1:3,2	96	Ru	0,2
CLIII	6 ^{3/}	259		1:3,2	96	Rh, Os	0,12, 0,22
CLIV	2	318,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,12, 0,17
CLV	6 ^{3/}	182	31,5	4:1	30	—	—
CLVI	6 ^{3/}	252	31,5	1:3	90	—	—
CLVII	6	318,5	31,5	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
CLVIII	4	311,5	31,5	1:3	91	Rh, Os	0,15, 0,14
CLIX	2	301	28	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
CLX	1	299,25	28	1:2	80	Rh, Os	0,15, 0,14
CLXI	0,5	311,5	28	1:3	90	Rh, Os	0,15, 0,14
CLXII	0,5	306,25	28	1:3	90	Ru, Os	0,15, 0,14
CLXIII	1	308	28	1:3	—	Ru, Os	0,3, 0,4
CLXIV	2	308	28	1:3	—	Ru, Os	0,3, 0,4
CLXV	1	308	28	1:3	—	Ru, Os	0,3, 0,4
CLXVI	1	294	28	1:3	—	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
CLXVII	1	294	28	1:2	80	FeCl ₃ , MnO ₂	0,1, 0,05
CLXVIII	1	301	28	1:3	90	Ru, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,09
CLXIX	1	290,5	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,05
CLXX	1	294	28	1:3	90	Ru, MnO ₂	0,15, 0,3
CLXXI	2	297,5	21	1:3	90	Ru, Ir ^{7/}	0,10, 0,10

Objaśnienia do tablicy 19:

- 1/ temperatura reakcji 380°C
- 2/ temperatura reakcji 370°C
- 3/ temperatura reakcji 376,6°C
- 4/ w postaci OsCl₃ · 3H₂O
- 5/ w postaci RuCl₃ · 1—3H₂O
- 6/ w postaci RhCl₃ · 3H₂O
- 7/ w postaci IrCl₃ · 3H₂O
- 8/ woda zawiera również 5 g 1-heksenu jako dodatkowe źródło wodoru.

Tablica 20

Przykład	Skład produktu w % wagowych wprowadzanych węglowodorów				% usuniętych ¹⁾			Bilans masowy ²⁾
	Gaz	Fracje lekkie	Fracje ciężkie	ciała stałe	siarki	wanadu	niklu	
CXVIII	9,9	1,7	82,2	6,2	37	—	—	99,3
CXIX	9,6	0	83,2	9,3	38	—	—	99,6
CXX	5,0	57,3	37,0	0,7	14	—	—	98,4
CXXI	3,9	88,8 ^{1/}		0	—	—	—	92,7
CXXII	4,0	49,2	45,0	1,8	35	—	—	102,3
CXXIII	2,5	37,4	60,8	0,3	22	—	—	97,1
CXXIV	7,1	69,9	13,2	9,8	22	—	—	103,6
CXXV	6,8	66,2	15,3	11,7	—	—	—	98,3
CXXVI ^{3/}	2,0	60,7	38,3	4,8	50	84	—	101,2
CXXVII ^{4/}	0	58,2	32,0	10,8	69	98	—	101,9
CXXVIII	0	56,6	43,5	2,0	82	98	—	100,4
CXXIX	0	57,2	43,4	1,3	72	98	—	100,5
CXXX	7,3	42,7	47,1	2,7	78	98	—	100,0
CXXXI	6,7	51,6	37,5	4,2	61	80	26	100,1
CXXXII	2,4	47,0	48,0	2,6	72	98	52	99,2
CXXXIII	1,5	52,6	44,0	2,6	—	—	—	98,9
CXXXIV	4,5	52,2	41,1	2,3	26	98	81	99,7
CXXXV	2,2	45,5	50,0	2,5	13	84	74	99,3
CXXXVI	4,0	54,9	37,6	3,5	72	72	75	99,5
CXXXVII	3,3	66,8	29,8	6,1	27	92	88	100,4
CXXXVIII	6,7	57,3	35,3	4,3	24	76	81	100,5
CXXXIX	7,0	58,9	39,1	2,2	—	—	—	101,1
CXL	2,9	50,5	43,2	3,4	77	76	—	99,3
CXLI	3,3	56,9	38,1	1,7	23	76	62	100,2
CXLII	2,8	53,1	42,3	1,8	23	92	38	99,8
CXLIII	2,0	68,3	26,4	3,4	—	92	56	99,6
CXLIV	3,3	61,3	31,8	3,9	—	92	88	100,4
CXLV	1,3	54,3	36,9	7,5	79	92	—	100,6
CXLVI	2,0	51,7	39,7	6,7	82	90	—	101,1
CXLVII	2,7	48,0	43,3	9,5	—	—	—	102,7
CXLVIII	3,6	62,0	31,2	5,2	—	—	—	100,4
CIL	4,3	60,6	30,2	4,9	—	—	—	98,0
CL	6,3	36,6	48,0	6,1	47	—	—	96,6
CLI	22,0	17,0	60,0	10,2	42	—	—	91,5
CLII	12,0	8,0	71,1	10,0	30	—	—	91,8
CLIII	4,5	56,8	38,6	5,3	30	—	—	101,3
CLIV	6,3	66,8	26,7	4	23	—	—	103,8
CLV	2,5	35,3	62,1	0,7	30	—	—	98,4
CLVI	4,7	53,0	38,0	1,3	32	—	—	100,7
CLVII	4,3	70,3	14,6	10	92	—	—	99,7
CLVIII	6,3	58,5	21,0	7,2	51	—	—	100,0
CLIX	4,4	67,8	25,0	7,4	22	92	—	100,2
CLX	2,0	55,0	43,3	1,9	26	84	—	100,2
CLXI	2,0	54,7	40,8	2,3	67	92	—	102,5
CLXII	0,7	61,7	41,3	1,2	80	56	—	101,3
CLXIII	1,7	61,8	33,5	2,4	66	92	—	99,9
CLXIV	2,2	70,5	25,7	3,9	24	80	—	100,0
CLXV ^{5/}	0,3	64,0	33,3	5,7	68	98	—	100,3
CLXVI	0	53,4	49,5	0,6	77	98	—	99,9
CLXVII	0,7	54,9	42,8	1,5	65	98	—	99,9
CLXVIII	9,1	45,3	44,6	2,5	79	98	—	101,1
CLXIX	6,0	47,5	44,6	1,9	80	98	—	101,1
CLXX	0,3	56,0	41,0	2,7	79	98	—	99,9
CLXXI	7,0	56,0	31,0	6,0	—	—	—	100,2

Objaśnienia do tablicy 20:

1/ wartości otrzymane z analizy połączonych frakcji ciężkich i lekkich

2/ suma % wagowych wprowadzonych węglowodorów i wody oraz katalizatora oddzielonego jako produkt i wody

- 3/ połączone frakcje lekkie i ciężkie o stosunku atomowym wodoru do węgla wynoszącym 1,524
 4/ połączone frakcje lekkie i ciężkie o stosunku atomowym wodoru do węgla wynoszącym 1,644
 5/ połączone frakcje lekkie i ciężkie o stosunku atomowym wodoru do węgla wynoszącym 1,7

Wyniki podane w tablicy 20 wskazują, że krowanie i odsiarczanie ma miejsce w próbach prowadzonych zarówno bez katalizatora z zewnątrz jak i w próbach z dodatkiem katalizatora. Dodanie zewnętrznego katalizatora zwiększa jednak znacznie wydajności gazów i lekkich fracji, nawet pomimo znacznego zmniejszenia czasu reakcji. Ponadto, dodanie promotora do katalizatora powoduje zwiększenie zarówno absolutnej wydajności produktów gazowych, jak i stosunku wydajności gazu do części stałych. Zastosowanie wody w ilości wystarczającej do utrzymania gęstości wody co najmniej 0,1 g/ml, to jest użycie surowca węglowodorowego i wody w takiej proporcji aby wagowy stosunek wody do węglowodoru surowca był względnie duży, również zwiększa wydajność produktów gazowych i lekkich fracji. Stopień odsiarczania zwiększa się wówczas, gdy wagowy stosunek wody do węglowodoru jest względnie mały. Dodanie do mieszaniny reakcyjnej 1-heksanu, to jest donora wodoru powoduje zmniejszenie wydajności produktów stałych i zwiększenie wydajności lekkich fracji.

Stopień odsiarczenia zwiększa się na ogół ze wzrostem temperatury o ile czas reakcji mieści się w pewnych granicach, jeśli wagowy stosunek wody do węglowodoru jest większy i gdy dodaje się promotor, do katalizatora. Ponadto, zadowalające odsiarczenie ma miejsce nawet bez dodania katalizatora, przy użyciu promotorów.

Gdy gęstość wody wynosi co najmniej 0,1 g/ml, to jest przy względnie małych stosunkach wago-

wych węglowodoru do wody, takich jak 1:1, 1:2 i 1:3, wówczas siarka usuwana z olejów resztkowych występuje w produktach w postaci siarki pierwiastkowej. Jeśli gęstość wody jest mniejsza niż 0,1 g/ml, to jest przy względnie dużym stosunku wagowym węglowodoru do wody, takim jak 4:1, w produktach występuje część siarki usuwanej z węglowodorowego surowca w postaci siarkowodoru.

Stopień usuwania metali zwiększa się na ogół, jeśli wagowy stosunek wody do węglowodoru jest większy, gdy do układu katalizatora dodaje się promotor oraz jeśli czas reakcji znajduje się w pewnych granicach. Ponadto, zastosowanie promotorów powoduje zadowalające usuwanie metali nawet bez katalizatora.

W przykładach CLXXII—CLXXXVIII prowadzono periodyczny przerób oleju resztkowego z destylacji próżniowej i oleju resztkowego z destylacji atmosferycznej (Cyrus) w autoklawie Magne-Drive ze stopu Hastelloy C o objętości 300 ml. Właściwości tych olejów resztkowych oznaczonych literą „B” podano w tablicy 10.

Przykłady CLXXII—CLXXXIV prowadzono z olejem resztkowym z destylacji próżniowej C, a przykłady CLXXXV—CLXXXVIII prowadzono z olejem resztkowym z destylacji atmosferycznej (Cyrus). Warunki reakcji dla tych prób podano w tablicy 21. Wszystkie próby prowadzono w temperaturze 400°C. Wyniki tych prób podano w tablicy 22.

Tablica 21

Przykład	Czas reakcji godziny	Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Ciśnienie argonu kG/cm ²	Stosunek wagowy oleju do wody	Ilość dodanej wody g	Katalizator	Ilość dodawanego katalizatora, w podanej kolejności
CLXXII	1	297,5	28	1:3	90	Ru ¹ /Os ² , Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
CLXXXIII	2	297,5	28	1:3	90	Ru, Os, Cr ₂ O ₃	0,15, 0,2, 0,09
CLXXIV	1	290,5	28	1:3	90	KOH	1
CLXXV	2	318,5	31,5	1:3	92	Ru	0,12
CLXXVI	2	308	31,5	1:3	90	—	—
CLXXVII	2	311,5	31,5	1:3	91	Rh ³ +Os	0,15, 0,14
CLXXVIII	2	301	28	1:2,3	70 ⁴ /	Rh, Os	0,15, 0,14
CLXXIX	2	287	28	1:2,3	70 ⁴ /	Rh, Os	0,15, 0,14
CLXXX	2	248,50	28	1:2,3	71 ⁴ /	Ru	0,12
CLXXXI	4	308	28	1:2,3	70 ⁵ /	Ru	0,12
CLXXXII	2	304,5	28	1:2,3	61 ⁶ /	Ru	0,12
CLXXXIII	2	304,5	24,5	1:2,3	61 ⁷ /	Ru	0,12
CLXXXIV	2	297,5	28	1:3	90	Ru+Os	0,12, 0,14
CLXXXV	1	304,5	28	1:3	90	Ru+Os	0,12, 0,14
CLXXXVI	1	308	28	1:3	90	Ru+Os	0,3, 0,4
CLXXXVII	1	294	28	1:3	90	FeCl ₃ +MnO ₂	0,1, 0,05
CLXXXVIII	1	290,5	28	1:2	80	FeCl ₃ +MnO ₂	0,1, 0,05

Objaśnienia do tablicy 21:

- 1/ w postaci RuCl₃ · 1—3H₂O
 2/ w postaci OsCl₃ · 3H₂O
 3/ w postaci RhCl₃ · 3H₂O

- 4/ woda zawierała 10 g etanolu
 5/ woda zawierała 10 g 1-heksenu
 6/ woda zawierała 20 g etanolu
 7/ woda zawierała 30 g etanolu

Tablica 22

Przykład	Skład produktu w % wagowych wprowadzonych węglowodorów				% usuniętych ¹⁾			Bilans masowy ^{2)/}
	Gaz	Fracje lekkie	Fracje ciężkie	ciała stałe	siarki	niklu	wanadu	
CLXXII	6,7	32,3	50,0	3,0	84,7	92,6	20,5	100,6
CLXXIII	13,1	34,0	47,6	5,3	56,7	66,7	76,5	100,5
CLXXIV	1,3	29,7	60,8	8,2	90,0	96,0	24,0	100,1
CLXXV	7,3	55,6	27,3	10,0	36,2	—	—	100,7
CLXXVI	4,6	49,9	33,0	12,0	26,9	—	—	100,6
CLXXVII	7,0	6,4	83,9	9,3	21,3	—	—	99,8
CLXXVIII	—	—	33,3	11,8	—	—	—	—
CLXXIX	—	—	44,5	28,3	—	—	—	—
CLXXX	—	—	—	6,3	—	—	—	—
CLXXXI	—	66,6	24,3	13,4	—	—	—	—
CLXXXII	—	—	79,0	6,7	—	—	—	—
CLXXXIII	—	—	42,0	5,7	—	—	—	—
CLXXXIV	—	55,0	35,2	10,0	—	—	—	—
CLXXXV	1,7	53,5	41,6	7,7	53,0	96,0	24,0	100,5
CLXXXVI	0,3	64,2	33,7	5,7	68,0	87,4	0	101,6
CLXXXVII	3,6	47,6	44,1	2,7	76,0	99,0	0	99,2
CLXXXVIII	0	23,0	75,5	1,8	80,2	95,0	17,0	99,8

Objaśnienia do tablicy 22:

1. wartości otrzymane z analizy połączonych frakcji ciężkich i lekkich
2. % wagowy wprowadzonego węglowodoru i wody oraz katalizatora odzyskanego jako produkt i wody

Wyniki z tablicy 22 wskazują, że osiąga się zadawalające odsiarczenie i usunięcie metali z olejów resztkowych z destylacji atmosferycznej Cyrus i olejów próżniowych C. W pewnym stopniu przebiega krakowanie oleju resztkowego z destylacji próżniowej C z wytworzeniem gazów i lekkich frakcji lecz nie w takim zakresie jaki stwierdza się dla celów smołowych oraz olejów resztkowych z destylacji atmosferycznej C i Kafji.

Krakowanie oleju resztkowego z destylacji atmosferycznej /Cyrus/ przebiega łatwiej niż krakowanie oleju resztkowego z destylacji próżniowej C lecz olej resztkowy z destylacji atmosferycznej /Cyrus/ jest bardziej odporny na wysoką temperaturę niż oleje resztkowe z destylacji atmosferycznej C lub Kafji. Krakowanie oleju resztkowego z destylacji atmosferycznej /Cyrus/ bez katalizatora dodawanego z zewnątrz prowadzi do dużych wydajności produktów stałych. Krakowanie tego surowca węglowodorowego w obecności katalizatora rutenowego lub rodowoosmowego doprowadzanego z zewnątrz daje zwiększenie wydajności frakcji lekkich lecz nie zmniejsza wydajności stałego produktu. Jednakże krakowanie tego surowca węglowodorowego w obecności katalizatora żelazowo-manganowego lub ruteno-osmowego, bądź też z dodatkiem donora wodoru, takiego jak etanol lub 1-heksen, wprowadzanego do wody, zmniejsza wydajność stałego produktu i zwiększa wydajność lekkich frakcji.

W przykładzie CLXXXIX prowadzono deazotowanie węglowodorów sposobem według wynalazku w 2 godzinny procesie periodycznym, w autoklawie Magne-Desh ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml. W próbie tej 15,7 g 1-heksenu i

1,4 g wody zawierający 1 ml, to jest 0,97 g pirołu, w obecności 0,1 g rozpuszczalnego $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ jako katalizatora, ogrzewa się w temperaturze 350°C pod ciśnieniem $237,6 \text{ kG/cm}^2$ i pod ciśnieniem argonu $45,5 \text{ kG/cm}^2$. W produktach otrzymuje się 10,1 litra gazów w normalnych warunkach temperatury i ciśnienia oraz 14,3 g ciekłego produktu węglowodorowego. Gazowy produkt zawiera przede wszystkim argon oraz 6,56% wagowych dwutlenku węgla i 1,13% wagowych metanu. W produkcie występuje 46,6% wagowych heksanu w przeliczeniu na 1-heksan z surowca. W ciekłym produkcie węglowodorowym znajduje się 888 ppm azotu, co odpowiada 93% usunięciu azotu z surowca węglowodorowego.

Przykłady CXC—CXCII ilustrują, że stosowany katalizator według wynalazku jest odporny na azot oraz, że próby w autoklawie Magne-Dash ze stopu Hastelloy B o objętości 300 ml należy prowadzić w ciągu 4 godzin. W każdym z tych doświadczeń, 12,8 g 1-heksenu i 90 g wody w obecności 2,0 g dwutlenku krzemu zawierającego 5% wagowych katalizatora rutenowego ogrzewa się w temperaturze 350°C pod ciśnieniem argonu $45,5 \text{ kG/cm}^2$. Próby według przykładów CXC, CXCI i CXCII prowadzono pod ciśnieniem odpowiednio 245, 245 i 238 kG/cm^2 . Mieszanina reakcyjna w próbach CXCI i CXCII zawierała dodatkowo 1 ml, to jest 0,97 g pirołu. Próbę CXCII prowadzono w warunkach takich samych jak próbę CXCI. Ponadto, w próbie CXCII stosowano katalizator użyty w próbie CXCI. Wydajności heksanu uzyskane w przykładach CXC, CXCI i CXCII wynosiły odpowiednio 16,6, 14,0 i 13,9% wagowych surowca, w przeliczeniu na 1-heksen. W zakresie błędów oznaczeń

występujące w tych doświadczeniach powyższe wy-
dajności wskazują, że nie ma miejsca zatrucie
azotem.

Przykłady CXCI—CCII. Przykłady te
prowadzono metodą półprzepływową w różnych
warunkach w temperaturze 400°C z zastosowaniem
oleju smołowego z destylacji zachowawczej, jako
surowca. Schemat przepływowy układu pokazano
na rysunku fig. 7. Do rurowego reaktora 16 ze
stopu Hastelloy C o długości 53,7 cm, średnicy ze-
wnętrznej 2,5 cm i średnicy wewnętrznej 0,66 cm,
przez górny otwór 19 wprowadza się obojętne, sfe-
ryczne kulki alundum o średnicy 3,3 mm lub ka-
wałki tlenku tytanu o nieregularnych kształtach,
na których osadzono 2% wagowe katalizatora ru-
tenowego. Otwór 10 zamyka się i wzdłuż długo-
ści całego reaktora 16 rurowego umieszcza się piec
(nie pokazany). Całkowita skuteczna ogrzewana
objętość rurowego reaktora 16 wynosi około 12 ml,
a całkowita skutecznie ogrzewana objętość ma-
teriału wypełniającego reaktor wynosi około 6 ml,
przy czym w reaktorze tym pozostaje około 6 ml
skutecznie ogrzewanej wolnej objętości.

Wszystkie zawory, z wyjątkiem zaworów 53 i
61, otwiera się i cały układ przepłukuje się ar-
gonem lub azotem. Następnie zamyka się zawory
4, 5, 29, 37, 46, 53, 61 i 84, zaś zawór bezpie-
czeństwa 82 tak się nastawia aby utrzymywać w ukła-
dzie ciśnienie od około 70 do około 140 kG/cm²,
przy czym argon lub azot wprowadza się do ukła-
du zaworem 80 z przewodu 79. Zawór 80 zamyka
się. Ciśnienie w układzie podnosi się następnie do
pożądanego ciśnienia reakcji i w tym celu otwie-
ra się zawór 53 i pompą Haskel'a 50 przepompo-
wuje się wodę przewodem 51 do zbiornika 54. Woda służy do kolejnego sprężenia gazu w ukła-
dzie i tym samym zwiększenia ciśnienia w ukła-
dzie. Jeśli do zwiększenia ciśnienia w układzie
do pożądanego poziomu potrzebna jest większa
objętość wody niż objętość wody w zbiorniku 51
wówczas otwiera się zawór 61 i dodatkową ilość
wody przepompowuje się przewodem 60 do zbior-
nika rezerwowego 44. Po osiągnięciu w układzie
pożądanego ciśnienia zamyka się zawory 53 i 61.

W celu przepompowania frakcji węglowodorowej
i wody do rurowego reaktora 16, stosuje się pompę
Ruska 1. Pompa Ruska 1 ma dwa zbiorniki (nie
pokazane) o objętości 250 ml. W jednym znajduje
się frakcja węglowodorowa, a w drugim woda, w
obu zbiornikach panuje temperatura otoczenia i
ciśnienie atmosferyczne. Wewnątrz tych zbiorników
znajdują się tłoki (nie pokazane), które przesuwają
się ręcznie do chwili, aż ciśnienie w każdym z
nich zrówna się z ciśnieniem w układzie. Gdy ci-
śnienia w zbiornikach i układzie zrówna się, otwie-
ra się zawory regulacyjne 4 i 5 co umożliwia do-
pływ frakcji węglowodorowej i wody ze zbior-
ników przewodami 2 i 3. Jednocześnie zamyka się
zawór 72 aby uniemożliwić przepływ w przewodzie
70 pomiędzy punktami 12 i 78. Strumienie frakcji
węglowodorowej i wody łączą się w punkcie 10
w temperaturze otoczenia i pod pożądanym ci-
śnieniem, przesyłając przewodem 11 do rurowego re-
aktora 16 od dołu w punkcie 17. Mieszaninę reak-

cyjną przepływającą przez reaktor rurowy 16
opuszcza go przewodem 24 ze ścianki bocznej re-
aktora rurowego 16 w punkcie 20, który znajduje
się w 47,5 cm powyżej dna 17.

Gdy roztwór zacznie przepływać przez reaktor
rurowy 16 rozpoczyna się ogrzewanie zewnętrzne
reaktora. Podczas ogrzewania reaktora rurowego
16 oraz w warunkach ustalonych zawory 26 i 34
są zamknięte, a zawór 43 jest otwarty co umożli-
wia wypływ mieszaniny przewodem 24 wzdłuż
linii 42 i dopływ jej do zbiornika magazynowego
dodatkowego 44. Po osiągnięciu stanu ustalonego
zamyka się zawór 43 i na określony okres czasu
otwiera się zawór 34 co umożliwia przepływ mie-
szaniny z przewodu 24 wzdłuż linii 33 do zbior-
nika magazynowego produktu 35. W określonym
okresie czasu w zbiorniku produktu 35 zbiera się
partie produktu, po czym zamyka się zawór 34 i
otwiera się zawór 26 co umożliwia przepływ mie-
szaniny przewodem bocznym 24 wzdłuż linii 25 i
zbieranie jej w zbiorniku produktu 27, w innym
okresie czasu. Następnie zamyka się zawór 26.

Produkt przepływający bocznym przewodem 24
stanowi mieszaninę gazów i cieczy. Gdy miesza-
nina ta wpływa do zbiornika rezerwowego 44, zbior-
nika produktu 35 lub zbiornika produktu 27 to
fazy gazowa i cieczą rozdzielają się, a gazy ze
zbiornika rezerwowego 44, zbiornika produktu 35
i zbiornika produktu 27 odpływają odpowiednio
przewodami 47, 38 i 30 wzdłuż linii 70 oraz przez
zawór Annina 62 dopływają do naczynia magazy-
nowego (nie pokazanego).

Jeśli zbiera się więcej niż dwie partie produk-
tów to zawór 29 i/lub zawór 37 otwiera się w celu
odebrania produktu odpowiednio ze zbiornika pro-
duktu 27 i/lub 35, co umożliwia wykorzystanie
tego samego zbiornika produktu i/lub zbiorników
do zbierania dodatkowych partii produktu.

Po zakończeniu próby, podczas której zbiera się
pożądaną liczbę partii produktu, temperaturę re-
aktora rurowego 16 obniża się do temperatury oto-
czenia i ciśnienie w układzie zmniejsza się otwie-
rając zawór 84 i odprowadzając gazy przewodem
85 do atmosfery.

Membrana 76 służy do pomiaru spadku ci-
śnienia wzdłuż reaktora rurowego 16. Przewodem 74
nie przepływa żaden roztwór.

Dla ciekłych produktów mierzy się ciężar API
oraz metodą fluorescencji promieniami X oznacza
się zawartość niklu, wanadu i żelaza.

Właściwości oleju smołowego z destylacji zach-
owawczej stosowanego w tych próbach według przy-
kładów CXCI—CCII podano w tablicy 10. Zawar-
tość żelaza we wsadowym oleju smołowym wynosi
300—500 ppm a do określenia ilości usuniętego że-
laza z produktu przyjmuje się wartość 300 ppm.
Warunki prób i właściwości produktów przedsta-
wiono w tablicy 23. Objętościową szybkość prze-
pływu cieczy na godzinę (LHSV) oblicza się dzie-
ląc sumaryczny przepływ objętościowy w ml/go-
dzinę dla wody i oleju przepływającego przez
rurowy reaktor 16 przez wolną objętość tego re-
aktora, to jest 6 ml.

Tablica 23

	Przykład									
	CXCIII	CXCIV	CXCV	CXCVI	CXCVII	CXCVIII	CIC	CC	CCI	CCII
Ciśnienie reakcji kG/cm ²	287	282,8	284,2	285,6	287	287	287	287	281,4	282,8
Objętościowa prze- strzenna szybkość przepływu godziny	1,0	1,0	1,0	1,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Stosunek oleju do wody przy danej objętościowej szyb- kości przepływu	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3	1:3
Wypełnienie	alundum	Ru, Ti	Ru, Ti	Ru, Ti	alundum	alundum	alun- dum	alun- dum	Ru, Ti	Ru, Ti
Ilość okresów przez które zbiera się produkt ^{1/} Charakterystyka produktu	3	2	4	5	1	2	1—2	3	2	3
Cieężar w °API	21,0	21,0	23,0	20,0	17,8	17,3	21,0	22,9	20,0	20,0
% usuniętego niklu	95	77	84	69	97	69	64	69	69	93
% usuniętego wanadu	97	81	95	99	59	54	73	59	60	77
% usuniętego żelaza	98	99	98	92	—	—	99	99	98	98

Objaśnienie do tablicy 23:

1/ cyfry wskazują 7—8 godzinne okresy od uruchomienia i w czasie przepływu surowca przez reaktor rurowy (16).

Przepływowy proces stosowany w przykładach CXCIII—CCII można również tak zmodyfikować, aby można było przepompowywać przez reaktor rurowy 16 zawieszę piasków nasyconych olejem łupkowym, piasków smołowych lub miałow węglowych w płynie zawierającym wodę. W takim przypadku reaktora rurowego 16 nie można wypełniać kulkami alundum a zbiornik rezerwowy 44 i zbiorniki produktu 27 i 35 można zaopatrzyć w pewne urządzenia, na przykład sita, do oddzielenia odpadowych części stałych z wydzielonego produktu węglowodorowego. Alternatywnie, rurowy reaktor 16 można wypełnić piaskiem nasyconym olejem łupkowym lub miałem węglowym zamiast lub dodatkowo do materiału wypełniającego stosowanego w próbach według przykładów CXCIII—CCII. Sam proces oddzielania można zatem prowadzić jako proces ciągły i półciągły.

Przykłady CCIII—CCXXVI. Prowadzono periodyczną obróbkę surowców węglowych w różnych warunkach. Przedstawiono oddzielanie cieczy i gazów, krakowanie i odsiarczanie oddzielonych cieczy oraz odsiarczanie pozostających stałych części węglowych sposobem według wynalazku. O ile nie wskazano tego inaczej próby prowadzono w następujący sposób. Węglowy surowiec, płyn zawierający wodę oraz składniki katalizatora /jeśli jest stosowany/ wprowadza się w temperaturze otoczenia do autoklawu Magne-Drive ze stopu Hastelloy C o objętości 300 ml, w którym miesza się mieszaninę reakcyjną. Składniki katalizatora dodaje się w postaci substancji rozpuszczalnych w płynie zawierającym wodę lub części stałych w postaci zawiesiny w płynie zawierającym wodę.

O ile nie wskazano inaczej, w każdej próbie stosowano taką ilość wody, aby w temperaturze i pod ciśnieniem reakcji oraz w stosowanej objętości mieszaniny reakcyjnej, gęstość wody wynosiła co najmniej 0,1 g/ml.

Autoklaw przepłukano argonem jako gazem obojętnym i zamknięto. Gaz obojętny dodawano również w celu podwyższenia ciśnienia w układzie reakcyjnym. Udział argonu w sumarycznym ciśnieniu w temperaturze pokojowej nazywa się ciśnieniem argonu.

Temperaturę w układzie reakcyjnym podwyższono do pożądanej wartości, czemu towarzyszyło powstanie gęstej fazy płynnej zawierającej wodę. Reaktor ogrzewano od temperatury otoczenia do temperatury 350°C w ciągu 28 minut. Ogrzanie reaktora od temperatury 350 do 370°C zachodziło w ciągu około 6 minut. Ogrzanie od temperatury 370 do 400°C trwało jeszcze około 6 minut. Po osiągnięciu pożądanej końcowej temperatury utrzymywano ją w ciągu pożądanego okresu czasu. Tę końcową stałą temperaturę i okres czasu, w którym ją utrzymywano, określano odpowiednio temperaturą reakcji i czasem reakcji. W trakcie reakcji ciśnienie w układzie zwiększano. Ciśnienie, w chwili gdy rozpoczynało się odmierzenie czasu reakcji, nazwano ciśnieniem reakcji.

Pożądaną temperaturę i ciśnienie reakcji utrzymywano w ciągu określonego czasu reakcji, po czym gęstą fazę płynną zawierającą wodę rozprężano przez rzutowe oddestylowanie z naczynia reakcyjnego, czemu towarzyszyło usunięcie argonu, produktów gazowych, wody i oleju. W naczyniu reakcyjnym pozostawały bitum, stała pozostałość i ewentualnie katalizator. Olej oznacza ciekłą

frakcję węglowodorową o temperaturze wrzenia odpowiadającej lub niższej od temperatury reakcji, a bitum oznacza ciekłą frakcję węglowodorową o temperaturze wrzenia wyższej od temperatury reakcji. Stałą pozostałość stanowił stały węgiel.

Argon, produkty gazowe, wodę i olej wylapywano w naczyniu ciśnieniowym chłodzonym ciekłym azotem. Argon i gazowe produkty usuwano przez ogrzanie tego ciśnieniowego naczynia do temperatury pokojowej, po czym produkty gazowe analizowano metodą spektroskopii masowej, podczerwieni i chromatografii gazowej. Wodę i olej wypłukiwano z naczynia ciśnieniowego przy użyciu sprężonego gazu i ewentualnie przez ogrzanie naczynia. Następnie wodę i olej oddzielano przez dekantację i metodą fluorescencji promieniami X analizowano na zawartość siarki.

Bitum, stałą pozostałość i ewentualnie katalizator wmywano z naczynia reakcyjnego chloroformem, przy czym bituminy rozpuszczały się w tym rozpuszczalniku. Stałą pozostałość i ewentualnie katalizator oddzielano od roztworu zawierającego bitum przez odsączenie. Bitum i części stałe analizowano na zawartość siarki taką samą metodą jak olej.

Masę różnych składników i frakcji doprowadzanych i odbieranych określano bezpośrednio lub pośrednio w zależności od stanu w jakim się znajdowały w trakcie procesu.

W tej pracy przebadano trzy próbki węgla. Próbki przygotowano w postaci bryłek, które mielono i przesiewano w celu uzyskania frakcji o różnych wielkościach cząstek. Wielkość cząstek oraz za-

wartość wilgoci i siarki w każdej ze stosowanych próbek przedstawiono w tablicy 24. Próbki A i B otrzymano z Commonwealth Edison Company, a próbka C pochodziła z pokładu węglowego 6 Illinois. Uzyskano ją z Hydrocarbon Research Incorporated. Próbka A stanowiła węgiel subbitumiczny, a próbki B i C stanowiły bardzo lotne węgle bitumiczne. Próbki te przechowywane są pod poduszką argonu do chwili użycia.

W przykładach CCIII—CCXXVII prowadzono okresowe oddzielanie cieczy i gazów od próbek węgla przedstawionych w tablicy 24.

Tablica 24

Próbka węgla	Wielkość cząstek mesh	Zawartość wilgoci % wagowe	Zawartość siarki % wagowe w suchej masie
A	10—40	22,2	0,74
B	10—40	9,7	4,5
C	≥80	2,7	4,9
/wstępnie suszona/			

Próby przeprowadzono w autoklawie Magne-Drive ze stopu Hastelloy C o objętości 300 ml. Warunki prób i wyniki uzyskane z prób według tych przykładów przedstawiono odpowiednio w tablicach 25 i 26. W próbach CCIII—CCXXIV jako katalizator stosowano $\text{RuCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$, a w próbach CCXXV—CCXXVI jako katalizator stosowano wodorotlenek sodowy.

Tablica 25

Przykład	Próbka węgla ¹	Temperatura reakcji °C	Ciśnienie reakcji godziny	Ciśnienie reakcji kG/cm ²	Ciśnienie argonu kG/cm ²	Ilość dodanej wody g	Stosunek wagowy węgla do wody	Ilość dodanego współrozpuszczalnika g	Ilość dodanego katalizatora g
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CCIII	A	400	3	294	24,5	90	0,56	—	—
CCIV	B	400	3	297,5	17,5	90	0,56	—	—
CCV	C	370	2	259	31,5	150	0,33	—	—
CCVI	C	400	2	311,5	28	90	0,56	—	—
CCVII	C	399	2	301	17,5	85	0,59	5 ^{2/}	—
CCVIII	C	400	2	301	17,5	100	0,20	—	—
CCIX	C	400	2	—	17,5	90	0,22	20 ^{3/}	—
CCX	C	400	2	318,5	17,5	90	0,22	40 ^{4/}	—
CCXI	—	400	2	318,5	17,5	90	0	40 ^{4/}	—
CCXII	—	400	2	301	17,5	90	0	40 ^{5/}	—
CCXIII	C	400	2	301	17,5	90	0,22	20 ^{5/}	—
CCXIV	—	400	2	301	17,5	90	0	40 ^{5/}	—
CCXV	—	400	2	290,5	17,5	90	0	30 ^{6/}	—
CCXVI	C	400	2	294	17,5	90	0,22	20 ^{6/}	—
CCXVII	B	400	2	301	17,5	90	0,22	20 ^{6/}	—
CCXVIII	A	400	3	302,75	17,5	90	0,56	—	0,15
CCXIX	B	400	3	297,5	17,5	90	0,56	—	0,15
CCXX ^{7/}	A	400	2	294	17,5	88,7	0,56	—	0,15
CCXXI	C	400	2	308	17,5	90	0,56	—	0,15

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CCXXII	C	400	2	290,5	17,5	90	0,56	—	0,15 %
CCXXIII	C	400	2	283,5	17,5	85	0,59	5 ^{2/}	0,15 %
CCXXIV	C	400	2	301	21	90	0,22	20 ^{4/}	0,15 %
CCXXV	A	400	2	294	17,5	90	0,56	—	0,5
CCXXVI	C	400	2	294	17,5	90	0,56	—	0,5

Objaśnienia do tablicy 25:

- 1/ oznaczenia próbek odpowiadają oznaczeniom w tablicy 24
- 2/ jako współrozpuszczalnik użyto metanol
- 3/ jako współrozpuszczalnik użyto dwufenyl
- 4/ współrozpuszczalnik jest wysoce nasyconym ekstrahowanym podstawowym olejem, nie zawierającym siarki, 4,5% wagowych aromatycznych atomów węgla i 33,7% wagowych naftalenowych atomów węgla, ciężar według norm amerykańskich 32,1°API i gęstość 0,863 g/l
- 5/ jako współrozpuszczalnik użyto wysoce nasyconym biały olej zawierający siarkę po hydroobróbce nie zawierający aromatycznych atomów węgla, zawierający 44,3% wagowych naftenowych atomów węgla, ciężar 28,2°API i gęstość 0,833 g/l
- 6/ jako współrozpuszczalnik użyto olej dekantowany, aromatyczny produktem odpadkowym odebrany z cyklonów po katalitycznym krakowaniu, zawierający 3,5% wagowych siarki, 51% wagowych aromatycznych atomów węgla, ciężar 1,8°API
- 7/ dodatkowo dodano 1,2 g 85% wagowych kwasu fosforowego w wodzie
- 8/ układ katalizatora zawiera dodatkowo 0,10 g $\text{IrCl}_3 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O}$ jako katalizator i 0,3 g Na_2CO_3 jako promotor
- 9/ układ katalizatora dodatkowo zawiera jako promotor 0,30 g Na_2CO_3 .

Tablica 26

Przykład	Skład produktu w g				Ślad produktu ¹				Konwersja węgla % wagiowej	Zawartość siarki ²			Bilans wagowy
	gaz	olej	bitum	ciężka stała ³	gaz	olej	bitum	ciężka stała ³		olej	bituminy	ciężka stała	
CCIII	5,2	4,3	3,6	26,3	13	11	9,3	68	32	—	—	—	103,4
CCIV	3,2	4,5	2,6	34,3	7,1	10	5,8	76	24	—	—	24	101,2
CCV	7,4	1,3	7,7	36,2	15	2,7	16	74	26	—	—	—	—
CCVI	3,6	6,0	1,7	34,9	7,4	12	3,5	72	28	—	—	2,8	105,1
CCVII	6,9	5,4	0,6	37,0	—	—	—	76	24	—	—	—	100,9
CCVIII	1,1	5,6	0,6	14,0	5,7	29	3,1	72	28	3,1	—	2,2	101,5
CCIX	—	19,1	1,1	13,6	—	—	—	70	30	—	—	—	—
CCX	13,4	33,8	4,4	11,9	—	—	—	61	39	—	—	2,2	98,9
CCXI	1,4	36,8	2,4	0	—	—	—	0	0	—	—	—	102,4
CCXII	3,3	13,2	20,4	0	—	—	—	0	0	—	—	—	101,4
CCXIII	3,3	18,9	3,9	12,1	—	—	—	62	38	—	—	2,2	97,9
CCXIV	0,9	18,8	12,4	0	—	—	—	0	0	—	—	—	102,0
CCXV	0,6	22	9	0,9	—	—	—	0	0	—	—	—	106,0
CCXVI	1,0	18,8	4,8	15,2	—	—	—	78	22	—	—	—	99,5
CCXVII	2,3	41,6	4,0	15,6	—	—	—	86	14	—	—	—	101,0
CCXVIII	6,0	3,6	1,6	26,1	15	9	4,1	67	33	—	—	—	101,7
CCXIX	2,8	2,6	2,1	35,2	6,2	5,8	4,7	78	22	1,0	1,1	2,4	98,6
CCXX	4,6	4,6	0,7	33,5	12	12	1,8	86	14	—	—	—	106,5
CCXXI	0,9	7,5	2,2	36,7	1,8	15	4,5	75	25	—	—	—	99,1
CCXXII	3,8	9,4	0,9	37,7	7,8	19	1,8	77	23	—	—	—	100,9
CCXXIII	4,5	6,1	1,6	37,4	—	—	—	77	23	—	—	—	100,6
CCXXIV	3,3	20,6	1,6	13,2	—	—	—	68	32	—	—	—	99,5
CCXXV	4,0	4,8	1,0	26,1	10	12	2,6	67	33	0,3	0,6	0,45	100,3
CCXXVI	3,0	6,5	2,4	36,0	6	13	5	72	28	1,8	2,3	2,7	99,9

Objaśnienia do tablicy 26:

- 1/ % wagowy surowca węglowego wolnego od wilgoci
- 2/ % wagowy frakcji poszczególnych produktów wolnych od wilgoci
- 3/ razem z katalizatorem, jeśli był stosowany

W próbach tych, ciekłe produkty węglowodoro-
we klasyfikuje się jako oleje lub bitum w zależ-
ności od tego, czy dany ciekły produkt można od-
prowadzić z autoklawu przez rozprężenie w tem-

peraturze próby. Olejami są te ciekłe produkty,
które wypływają w tej temperaturze a bitumami
są te ciekłe produkty, które pozostają w autokla-
wie.

Wskazany w tablicy 26 bilans wagowy oblicza się przez podzielenie sumy mas wydzielanych produktów gazowych, ciekłych i stałych oraz mas wody, argonu i katalizatora jeśli był stosowany przez sumę mas węgla, wody, współrozpuszczalnika, argonu i katalizatora jeśli był stosowany wprowadzonych na początku do autoklawu. Skład produktu podany w % wagowych w przeliczeniu na produkt wolny od wilgoci oblicza się przez podzielenie masy poszczególnych produktów w gramach przez różnicę w masach wsadowego węgla i zawartej w nim wilgoci, wyrażoną w gramach. Procentowa konwersja węgla wynosi 100 minus % wagowy wydzielonych części stałych.

Wyniki podane w tablicy 26 wskazują, że w sposobie według wynalazku zachodzi znaczna konwersja stałego węgla, zarówno bitumicznego jak i subbitumicznego. Próby, w których oznaczano zawartość siarki wskazują na znaczny stopień odsiarczania. Dodanie katalizatora w sposobie według wynalazku, np. w przykładach CCXVIII—CCXXVI, zwiększa ilość powstającej frakcji olejowej w stosunku do frakcji gazowej i bitumicznej.

Wyniki prób podanych w przykładach CCXI, CCXII i CCXIV wskazują, że dodanie organicznego współrozpuszczalnika nie wpływa na ilość wydzielanego produktu stałego. Dlatego też, ilość części stałych pozostających po obróbce w warunkach procesu według wynalazku jest dobrą miarą konwersji stałego węgla do gazowych i ciekłych produktów, nawet w przypadku obecności współrozpuszczalnika. Stopień konwersji węgla zwiększa się na ogół znacznie gdy jako współrozpuszczalnik stosuje się nasycony, niearomatyczny olej lub dwufenyl. Nie przeprowadzono prób w celu rozróżnienia wpływu węglowego surowca i współrozpuszczalnika na wydajności gazowych i ciekłych produktów w przypadku użycia współrozpuszczalnika.

Powyższe przykłady podano jedynie dla zilustrowania sposobu według wynalazku. Najkorzystniejszy dobór składników, ich stężeń oraz innych warunków reakcji zależy od konkretnego materiału węglowego przeznaczonego do obróbki.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób odzyskiwania ze stałych materiałów węglowych wyżej jakościowych produktów węglowodorowych gazowych, ciekłych i stałych, przez kontaktowanie stałego węgla z wodą, w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem, **znamienny tym**, że stały węgiel pod nieobecność dostarczanego z zewnątrz wodoru i ewentualnie pod nieobecność dostarczanego z zewnątrz układu katalitycznego, kontaktuje się z wodą o gęstości co najmniej 0,1 g/ml, lub z wodą zawierającą rozpuszczalnik organiczny przy stężeniu wody co najmniej 0,1 g/ml, pod zwiększonym ciśnieniem i w temperaturze 316—482°C, przy czym ilość wody i ciśnienie dobiera się tak, aby woda miała stężenie 0,1 g/ml i służyła jako skuteczny rozpuszczalnik dla gazów i cieczy tworzących się ze stałego węgla, po czym obniża się ciśnienie i/lub tempe-

ratwę, aby obniżyć jej zdolność rozpuszczania gazów i cieczy dla utworzenia oddzielnych faz.

2. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze co najmniej 374°C.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako rozpuszczalnik organiczny stosuje się dwufenyl, pirydynę, oleje wysoko nasycone, oleje aromatyczne, częściowo uwodornione oleje aromatyczne, związki jednowodorotlenowe lub związki wielowodorotlenowe.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności dostarczanego z zewnątrz układu katalitycznego zawierającego katalizator odporny na siarkę, z grupy obejmującej co najmniej jeden węglan zasadowego metalu, wodorotlenek zasadowego metalu, tlenek metalu przejściowego, sól metalu przejściowego tworzącego tlenki, lub ich kombinacje.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że katalizator stosuje się w ilości odpowiadającej stężeniu w wodzie w zakresie 0,01—3,0% wagowych.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w obecności dostarczanego z zewnątrz układu katalitycznego zawierającego katalizator odporny na siarkę i azot stanowiący co najmniej jeden rozpuszczalny lub nierozpuszczalny związek metalu przejściowego lub ich kombinację, przy czym jako metal przejściowy stosuje się metal z grupy obejmującej ruten, rod, iryd, osm, pallad, nikiel, kobalt, platynę lub ich mieszaniny.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się układ katalityczny zawierający dodatkowo promotor z co najmniej jednego wodorotlenku metalu zasadowego, węglanu metalu zasadowego, tlenku metalu przejściowego, soli metalu przejściowego tworzącego tlenki lub ich połączenia, przy czym promotor aktywuje katalizator.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że jako metal przejściowy w postaci tlenków lub soli stosuje się wanad, chrom, mangan, żelazo, tytan, molibden, miedź, cyrkon, niob, tantal, ren lub wolfram.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się pod nieobecność dostarczanego z zewnątrz katalizatora.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stały węgiel kontaktuje się z wodą przez okres od 1 minuty do 6 godzin.

11. Sposób według zastrz. 10, **znamienny tym**, że stały węgiel kontaktuje się z wodą przez okres od 5 minut do 3 godzin.

12. Sposób według zastrz. 11, **znamienny tym**, że stały węgiel kontaktuje się z wodą przez okres od 10 minut do 1 godziny.

13. Sposób według zastrz. 12, **znamienny tym**, że stały węgiel i wodę stosuje się w stosunku wagowym 3:2—1:10.

14. Sposób według zastrz. 13, **znamienny tym**, że stały węgiel i wodę stosuje się w stosunku wagowym 1:1—1:3.

15. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się stały węgiel o maksymalnej średnicy cząstek 12,7 mm.

61

16. Sposób według zastrz. 15, **znamienny tym**, że stosuje się stały węgiel o maksymalnej średnicy cząstki 6,5 mm.

17. Sposób według zastrz. 16, **znamienny tym**, że stosuje się węgiel o wielkości cząstek 8 mesh.

18. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że produkty o wyższej jakości poddaje się krakowaniu i odsiarczaniu.

19. Sposób według zastrz. 18, **znamienny tym**, że w procesie stosuje się rozpuszczalnik organicz-

62

ny z grupy obejmującej dwufenyl, pirydynę, oleje wysokonasyczone, oleje aromatyczne, częściowo uwodornione oleje aromatyczne, związki jednowodorotlenowe lub związki wielowodorotlenowe.

20. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy gęstości wody lub przy stężeniu wody co najmniej 0,15 g/ml.

21. Sposób według zastrz. 20, **znamienny tym**, że proces prowadzi się przy gęstości wody co najmniej 0,2 g/ml.

FIG. 1

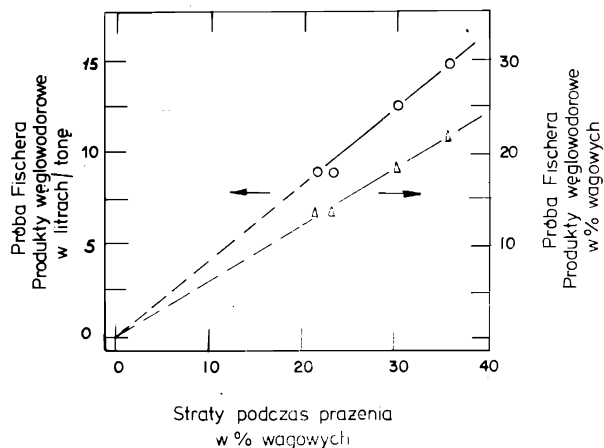


FIG. 2

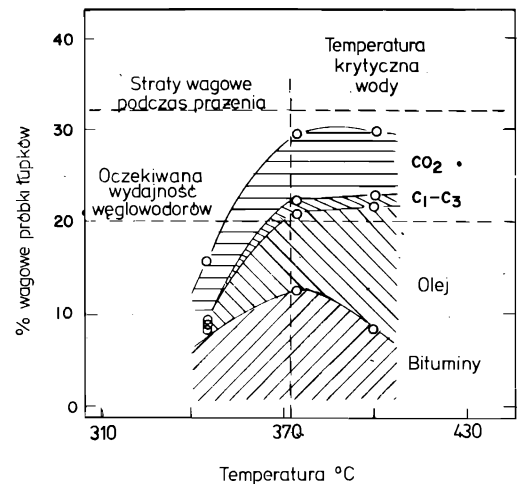


FIG. 3

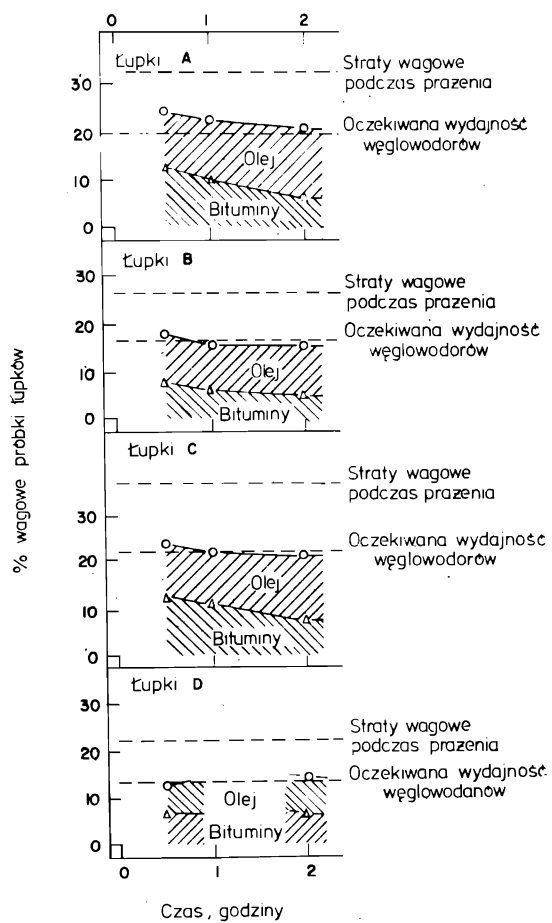


FIG. 4

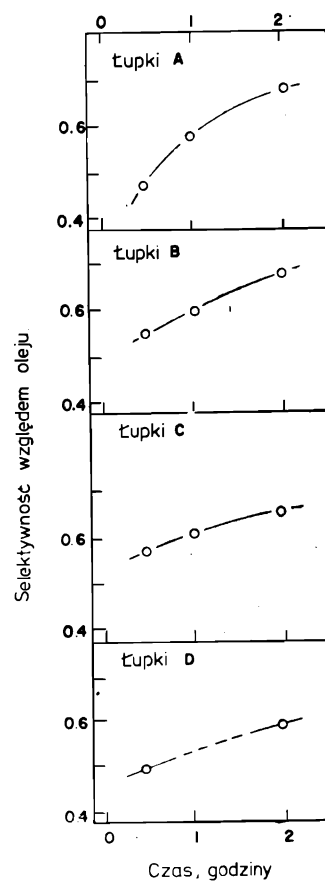


FIG. 5

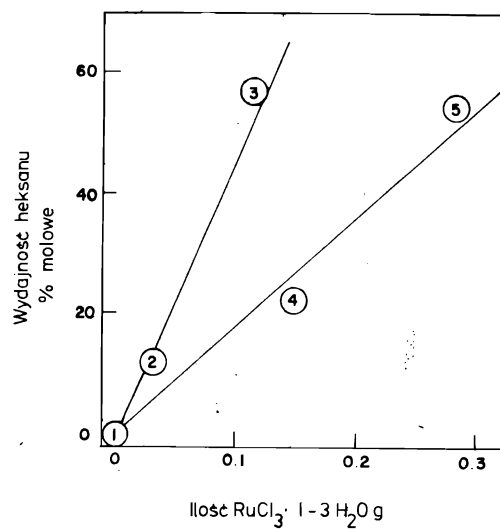


FIG. 6

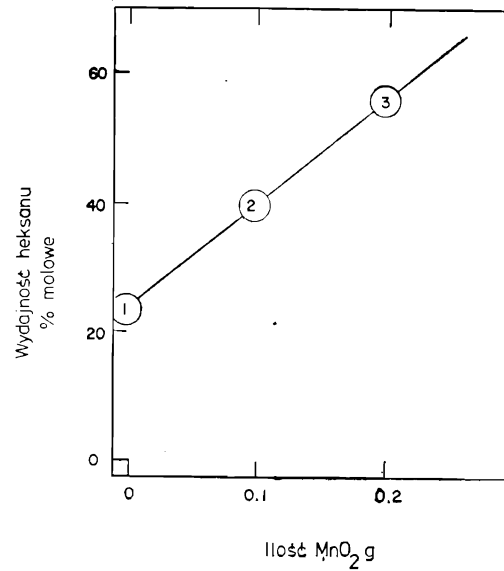


FIG. 7

