

19



Octrooi Centrum
Nederland

11 1027780

12 C OCTROOI²⁰

21 Aanvraag om octrooi: 1027780

51 Int. Cl.:
C10G45/00 (2006.01) C10G47/02 (2006.01)
C10G49/02 (2006.01)

22 Ingediend: 15.12.2004

30 Voorrang:
19.12.2003 US 60/531506
14.10.2004 US 60/618799

41 Ingeschreven:
22.06.2005 I.E. 2005/09

47 Dagtekening:
22.08.2006

45 Uitgegeven:
02.10.2006 I.E. 2006/10

73 Octrooihouder(s):
SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. te Den Haag.

72 Uitvinder(s):
Thomas Fairchild Brownscombe te
Houston, Texas (US).
Scott Lee Wellington te Bellaire, Texas (US).
Stanley Nemecek Milam te Spring, Texas (US).

74 Gemachtigde:
Ir. A.W.J. Zeestraten c.s. te 2501 CJ
Den Haag.

54 Systemen en werkwijzen voor het bereiden van een ruw product.

57 Het contact van een ruwe voeding met een of meer katalysatoren geeft een totaalproduct dat een ruw product bevat. De ruwe voeding heeft een gehalte aan residu van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding. Het ruwe product is bij 25°C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel. Een of meer van de eigenschappen van het ruwe product kan met ten minste 10% veranderd worden ten opzichte van de respectieve eigenschappen van de ruwe voeding. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt er tijdens het contact van de een of meer katalysatoren en de ruwe voeding gas gevormd.

NL C 1027780

De inhoud van dit octrooi komt overeen met de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

Octrooi Centrum Nederland is het Bureau voor de Industriële Eigendom, een agentschap van het ministerie van Economische Zaken

SYSTEMEN EN WERKWIJZEN VOOR HET BEREIDEN VAN EEN RUW
PRODUCT

GEBIED VAN DE UITVINDING

De onderhavige uitvinding heeft in zijn algemeenheid betrekking op systemen en werkwijzen voor het behandelen van een ruwe voeding, en op samenstellingen die
5 bijvoorbeeld worden bereid door dergelijke systemen en werkwijzen toe te passen. Meer in het bijzonder hebben de in dit octrooischrift beschreven uitvoeringsvormen betrekking op systemen en werkwijzen voor het omzetten van een ruwe voeding met een gehalte aan residu van ten
10 minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, in een product dat (a) vloeibaar is bij 25 °C en 0,101 MPa, en (b) een of meer eigenschappen heeft die verbeterd zijn ten opzichte van dezelfde eigenschappen van de ruwe voeding.

15 BESCHRIJVING VAN DE VERWANTE TECHNIEK

Ruwe oliën die een of meer ongeschikte eigenschappen bezitten die het onmogelijk maken dat zij tegen geringe kosten getransporteerd kunnen worden, of met behulp van gebruikelijke installaties verwerkt kunnen worden, worden
20 vaak aangeduid als "minder goed bruikbare ruwe oliën".

Minder goed bruikbare ruwe oliën bevatten vaak een betrekkelijk hoog gehalte aan residu. Dergelijke ruwe oliën zijn vaak moeilijk en slechts tegen hoge kosten te transporteren en/of met behulp van gebruikelijk
25 inrichtingen te verwerken. Ruwe oliën met een hoog gehalte aan residu kunnen bij hoge temperaturen behandeld worden, zodat de ruwe olie wordt omgezet in cokes. Als andere mogelijkheid worden de ruwe oliën met een hoog

gehalte aan residu vaak bij hoge temperaturen met water behandeld, zodat er minder viskeuze ruwe oliën en/of mengsels van ruwe oliën worden verkregen. Tijdens het verwerken kan het moeilijk zijn om met behulp van gebruikelijke inrichtingen water te verwijderen uit de minder viskeuze ruwe oliën en/of mengsels van ruwe oliën.

Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen koolwaterstoffen bevatten met een tekort aan waterstof. Als koolwaterstoffen met een tekort aan waterstof verwerkt worden, dienen er over het algemeen overeenkomstige hoeveelheden waterstof te worden toegevoegd, in het bijzonder als er onverzadigde fragmenten worden bereid die afkomstig zijn van kraakprocessen. Om te voorkomen dat onverzadigde fragmenten cokes vormen, kan er over het algemeen hydrogeneren tijdens het verwerken noodzakelijk zijn, bij welk hydrogeneren in het algemeen het gebruik van een actieve hydrogeneringskatalysator betrokken is. Het is duur om waterstof te bereiden en/of duur om waterstof naar behandelinsinstallaties te transporteren.

Tijdens het verwerken van minder goed bruikbare ruwe oliën kan er zich met een grote snelheid cokes vormen en/of kan dit met een grote snelheid op de oppervlakken van katalysatoren worden afgezet. Het kan duur zijn om de katalytische activiteit te regenereren van een katalysator die verontreinigd is met cokes. Door de hoge temperaturen die tijdens het regenereren worden toegepast, kan ook de activiteit van de katalysator verlaagd worden en/of kan ook de katalysator achteruit gaan.

Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen zure bestanddelen bezitten die bijdragen aan het totale zuurgetal ("TAN") van de ruwe voeding. Minder goed bruikbare ruwe oliën met een betrekkelijk hoge TAN kunnen

bijdragen aan de corrosie van metaalbestanddelen tijdens het transporteren en/of verwerken van de minder goed bruikbare ruwe oliën. Bij het verwijderen van zure bestanddelen uit minder goed bruikbare ruwe oliën kan het chemisch neutraliseren van zure bestanddelen met verschillende basen betrokken zijn. Als andere mogelijkheid kunnen er corrosiebestendige metalen gebruikt worden voor de transportinrichting en/of de verwerkingsinrichting. Het gebruik van corrosiebestendig metaal brengt vaak aanzienlijke kosten met zich mee en derhalve kan het gebruik van corrosiebestendig metaal in een bestaande inrichting niet gewenst zijn. Bij een andere werkwijze voor het tegengaan van corrosie kan het voor het transporteren en/of het verwerken van de minder goed bruikbare ruwe oliën, toevoegen van corrosieremmers aan de minder goed bruikbare ruwe oliën betrokken zijn. Het gebruik van corrosieremmers kan een negatief effect hebben op de inrichting die gebruikt wordt om de ruwe oliën te verwerken en/of op de kwaliteit van producten die uit de ruwe oliën bereid worden.

Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen betrekkelijk grote hoeveelheden metaalverontreinigingen bevatten, bijvoorbeeld nikkel, vanadium en/of ijzer. Tijdens het verwerken van dergelijke ruwe oliën kunnen metaalverontreinigingen en/of verbindingen van metaalverontreinigingen zich afzetten op een oppervlak van de katalysator of in de lege ruimte van de katalysator. Dergelijke afzettingen kunnen een afname van de activiteit van de katalysator veroorzaken.

Minder goed bruikbare ruwe oliën bevatten vaak organisch gebonden heteroatomen (bijvoorbeeld zwavel, zuurstof en stikstof). Organisch gebonden heteroatomen kunnen in sommige gevallen een nadelig effect hebben op

katalysatoren. Bij processen voor het ontdoen van het residu van zwavel zijn alkalimetaalzouten en/of aardalkalimetaalzouten gebruikt. Bij deze processen is het rendement van het ontdoen van zwavel vaak slecht, wordt vaak in olie onoplosbare slib gevormd, is het rendement van het ontdoen van metalen vaak slecht, worden vaak in hoofdzaak niet te scheiden zout-oliemengsels gebruikt, worden vaak grote hoeveelheden waterstofgas gebruikt en/of worden vaak hoge waterstofdrukken toegepast.

Bij enkele processen voor het verbeteren van de kwaliteit van een ruwe olie is het toevoegen van een verdunningsmiddel aan de minder goed bruikbare ruwe olie betrokken, zodat het gewichtspercentage bestanddelen wordt verlaagd dat bijdraagt aan de nadelige eigenschappen. Door het toevoegen van verdunningsmiddel worden echter over het algemeen de kosten van het behandelen van minder goed bruikbare ruwe oliën verhoogd, omdat het verdunningsmiddel kosten met zich mee brengt en/of de behandelingskosten van de minder goed bruikbare ruwe oliën toenemen. Door het toevoegen van een verdunningsmiddel aan een minder goed bruikbare ruwe olie kan in enkele gevallen de stabiliteit van een dergelijke ruwe olie achteruit gaan.

In de Amerikaanse octrooischriften nrs. 3.136.714 van Gibson c.s.; 3.558.747 van Gleim c.s.; 3.847.797 van Pasternak c.s.; 3.948.759 van King c.s.; 3.957.620 van Fukui c.s.; 3.960.706 van McCollum c.s.; 3.960.708 van McCollum c.s.; 4.119.528 van Baird. Jr. c.s.; 4.127.470 van Baird. Jr. c.s.; 4.224.140 van Fujimori c.s.; 4.437.980 van Heredy c.s.; 4.591.426 van Krasuk c.s.; 4.665.261 van Mazurek; 5.064.523 van Kretschmar c.s.; 5.166.118 van Kretschmar c.s.; 5.288.681 van Gatsis;

6.547.957 van Sudhakar c.s.; en in de Amerikaanse octrooiaanvragen nrs. 20030000867 van Reynolds en 20030149317 van Rendina, worden verschillende werkwijzen en systemen beschreven die worden gebruikt voor het behandelen van ruwe oliën. De werkwijzen, systemen en katalysatoren die in deze octrooischriften worden beschreven, hebben vanwege veel van de hierboven weergegeven technische problemen echter een beperkte toepasbaarheid.

Samengevat, minder goed bruikbare ruwe oliën hebben over het algemeen ongewenste eigenschappen (bijvoorbeeld een betrekkelijk hoog gehalte aan residu, de neiging tot het corroderen van inrichtingen en/of de neiging om tijdens de behandeling ervan betrekkelijk grote hoeveelheden waterstof te gebruiken). Tot de andere ongewenste eigenschappen behoren betrekkelijk grote hoeveelheden ongewenste bestanddelen (bijvoorbeeld een betrekkelijk hoge TAN, organisch gebonden heteroatomen en/of metaalbevattende verontreinigende stoffen). Dergelijke eigenschappen veroorzaken vaak problemen in gebruikelijke transport- en/of behandelingsinrichtingen, waaronder een toegenomen corrosie, een kortere levensduur van de katalysator, verstopping van de inrichting en/of een verhoogd gebruik van waterstof tijdens de behandeling. Met het oog op de kosten en op technisch gebied bestaat er derhalve een duidelijke behoefte aan verbeterde systemen, werkwijzen en/of katalysatoren voor het omzetten van minder goed bruikbare ruwe oliën in ruwe producten met eigenschappen die meer gewenst zijn.

SAMENVATTING VAN DE UITVINDING

De in dit octrooischrift beschreven uitvindingen hebben over het algemeen betrekking op systemen en werkwijzen voor het in contact brengen van een ruwe

voeding met een of meer katalysatoren, waarbij er een
totaalproduct wordt verkregen omvattende een ruw product
en, bij sommige uitvoeringsvormen, niet-condenseerbaar
gas. De in dit octrooischrift beschreven uitvindingen
5 hebben over het algemeen ook betrekking op samen-
stellingen met nieuwe combinaties van bestanddelen erin.
Dergelijke samenstellingen kunnen worden verkregen door
de in dit octrooischrift beschreven systemen en
werkwijzen te gebruiken.

10 De uitvinding voorziet in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product omvattende het in
aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact
brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof,
zodat het ruwe product wordt gevormd, waarbij een of meer
15 van de katalysatoren een katalysator omvatten die
 $K_3Fe_{10}S_{14}$ bevat.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact
20 brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof,
zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe
product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar
mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij ten minste een
van de katalysatoren een of meer overgangsmetaalsulfiden
25 omvat, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu
heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten
minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het
zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe
product ten hoogste 0,05 gram cokes per gram ruw product
30 bevat, waarbij het ruwe product ten minste 0,001 gram
nafta per gram ruw product bevat, en de nafta een
octaangetal heeft van ten minste 70.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij ten minste een van de katalysatoren een of meer overgangsmetaalsulfiden omvat, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product petroleum omvat, waarbij de petroleum, bepaald volgens de ASTM-methode D5186, ten minste 0,2 gram aromaten per gram petroleum bevat, waarbij de petroleum een vriespunt heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D2386, van ten hoogste -30 °C, en waarbij het ruwe product ten hoogste 0,05 gram cokes per gram ruw product bevat.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij ten minste een van de katalysatoren een of meer overgangsmetaalsulfiden omvat, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product ten hoogste 0,05 gram cokes per gram ruw product bevat, waarbij de gewichts-

verhouding van waterstofatomen ten opzichte van koolstofatomen (H/C) van het ruwe product, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten hoogste 1,75 bedraagt.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
5 bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar
10 mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij ten minste een van de katalysatoren een of meer overgangsmetaalsulfiden omvat, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij
15 de gewichtsverhouding van waterstofatomen ten opzichte van koolstofatomen (H/C) van de ruwe voeding ten minste 1,5 bedraagt; en het zodanig regelen van de contact-omstandigheden dat het ruwe product een atoomverhouding H/C heeft van 80-120% van de atoomverhouding H/C van de
20 ruwe voeding, waarbij het ruwe product een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het ruwe product ten minste 0,001 gram nafta per gram ruw product bevat, en waarbij de nafta een
25 octaangetal heeft van ten minste 70.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact
30 brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij ten minste een van de katalysatoren een of meer overgangsmetaalsulfiden

1027780

omvat, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product, per gram ruw product: ten minste 0,001 gram nafta bevat, waarbij de nafta een octaangetal heeft van ten minste 70; ten minste 0,001 gram petroleum bevat, waarbij de petroleum aromaten omvat, waarbij de petroleum, bepaald volgens de ASTM-methode D5186, ten minste 0,2 gram aromaten per gram petroleum bevat, en waarbij de petroleum een vriespunt heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D2386, van ten hoogste -30°C; ten minste 0,001 vacuümgasolie (VGO) bevat, waarbij de VGO, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat; en, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten hoogste 0,05 gram residu bevat.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren omvattende een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator in totaal ten minste 0,4 gram van een of meer overgangsmetaalsulfiden per gram van de totale overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator bevat, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product ten hoogste 0,05 gram cokes per gram ruw product bevat, en dat het ruwe product een gehalte aan

residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding.

5 De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren omvattende een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe
10 product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator in totaal ten minste 0,4 gram van een of meer overgangsmetaalsulfiden bevat per gram van de overgangsmetaalsulfidebevattende
15 katalysator, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan stikstof heeft van ten minste 0,01 gram stikstof per gram ruwe voeding, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte aan stikstof heeft
20 van ten hoogste 90% van het gehalte aan stikstof van de ruwe voeding, en dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan stikstof wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5672 en
25 het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in
30 aanwezigheid van een of meer katalysatoren omvattende een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe

product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar
mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij de overgangs-
metaalsulfidebevattende katalysator in totaal ten minste
0,4 gram van een of meer overgangsmetaalsulfiden bevat
5 per gram van de totale overgangsmetaalsulfidebevattende
katalysator, waarbij de ruwe voeding een totaal Ni/V/Fe-
gehalte heeft van ten minste 0,0001 gram Ni/V/Fe per gram
ruwe voeding, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan
residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe
10 voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandig-
heden dat het ruwe product ten hoogste 0,05 gram cokes
per gram ruw product bevat, dat het ruwe product een
totaal Ni/V/Fe-gehalte heeft van ten hoogste 90% van het
Ni/V/Fe-gehalte van de ruwe voeding, en dat het ruwe
15 product een gehalte aan residu heeft van ten hoogste 30%
van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij
het Ni/V/Fe-gehalte wordt bepaald volgens de ASTM-methode
D5863 en het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de
ASTM-methode D5307.

20 De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een of meer katalysatoren omvattende een
overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, in contact
brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof,
25 zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe
product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar
mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij de overgangs-
metaalsulfidebevattende katalysator in totaal ten minste
0,4 gram van een of meer overgangsmetaalsulfiden per gram
30 van de totale overgangsmetaalsulfidebevattende
katalysator bevat, waarbij de ruwe voeding een gehalte
aan zwavel heeft van ten minste 0,001 gram zwavel per
gram ruwe voeding, en waarbij de ruwe voeding een gehalte

aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contact-omstandigheden dat het ruwe product een gehalte aan zwavel heeft dat ten hoogste 70% bedraagt van het gehalte aan zwavel van de ruwe voeding, en dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan zwavel wordt bepaald volgens de ASTM-methode D4294 en het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysatorsamenstelling, omvattende: het mengen van een overgangsmetaaloxide en een metaalzout, zodat er een overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel wordt verkregen; het laten reageren van het overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel met waterstof, zodat er een tussenproduct wordt gevormd; en het laten reageren van het tussenproduct met zwavel, in aanwezigheid van een of meer koolwaterstoffen, zodat de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator wordt verkregen.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren omvattende een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, waarbij de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator een overgangsmetaalsulfide bevat, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; het

zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding; waarbij de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator verkregen kan worden door: het mengen van een overgangsmetaaloxide en een metaalzout, zodat een overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel wordt verkregen; het laten reageren van het overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel met waterstof, zodat een tussenproduct wordt gevormd; en het in aanwezigheid van een of meer koolwaterstoffen laten reageren van het tussenproduct met zwavel, zodat de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator wordt verkregen.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product een vloeibaar mengsel is bij 25 °C en 0,101 MPa, en waarbij de ruwe voeding, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding bevat; het bereiden van ten minste een gedeelte van het totaalproduct als een damp; het bij 25 °C en 0,101 MPa laten condenseren van ten minste een gedeelte van de damp; en het vormen van het ruwe product, waarbij het ruwe product per gram ruw product: ten minste 0,001 gram nafta bevat, waarbij de nafta een octaangetal heeft van ten minste 70; ten minste 0,001 gram VGO bevat, waarbij de VGO, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat; en, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten hoogste 0,05 gram residu bevat.

1027780

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, en waarbij het ruwe product, per gram ruw product: ten minste 0,001 gram nafta bevat, waarbij de nafta, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten minste 0,001 gram uit een monocyclische ring bestaande aromaten bevat; ten minste 0,001 gram destillaat bevat; en, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten hoogste 0,05 gram residu bevat.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, en waarbij het ruwe product, per gram ruw product: ten minste 0,001 gram diesel bevat, waarbij de diesel, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram diesel bevat; ten minste 0,001 gram VGO bevat, waarbij de VGO, bepaald volgens de IP-methode 369/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat; en, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten hoogste 0,05 gram residu bevat.

1027780

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
5 een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste
10 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij de ruwe voeding een gehalte aan uit een monocyclische ring bestaande aromaten heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten hoogste 0,1 gram uit een monocyclische ring bestaande aromaten per gram ruwe voeding; en het
15 zodanig regelen van de contactomstandigheden dat er tijdens het in contact brengen, bepaald aan de hand van de massabalans, per gram ruwe voeding ten hoogste 0,2 gram koolwaterstoffen wordt gevormd die bij 25 °C en 0,101 MPa niet gecondenseerd kunnen worden, en dat het
20 ruwe product een gehalte aan uit een monocyclische ring bestaande aromaten heeft dat ten minste 5% groter is dan het gehalte uit een monocyclische ring bestaande aromaten van de ruwe voeding, waarbij het gehalte uit een monocyclische ring bestaande aromaten wordt bepaald
25 volgens de ASTM-methode D6730.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
30 een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,

5 waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft,
bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2
gram residu per gram ruwe voeding, en de ruwe voeding een
gehalte aan olefinen heeft, uitgedrukt in gram olefinen
per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de
contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte
aan olefinen heeft dat ten minste 5% groter is dan het
gehalte aan olefinen van de ruwe voeding, waarbij het
gehalte aan olefinen wordt bepaald volgens de ASTM-
10 methode D6730.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
15 een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt
verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,
waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en
20 waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een
inflectie van het afgegeven gas vertoont, bepaald door
middel van Temporal Analysis of Products (TAP), in een
temperatuurgebied tussen 50 °C en 500 °C; en het zodanig
regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product
25 een gehalte aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu
per gram ruw product, van ten hoogste 30% van het gehalte
aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan
residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor
30 het bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt

verkrege dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij
5 het anorganische zout ten minste twee anorganische metaalzouten omvat, en het anorganische zout inflectie van het afgegeven gas vertoont, bepaald door middel van Temporal Analysis of Products (TAP), in een temperatuurgebied waarbij het temperatuurgebied van de inflectie van
10 het afgegeven gas zich bevindt tussen (a) de DSC-temperatuur van ten minste een van de twee anorganische metaalzouten en (b) de DSC-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product
15 een gehalte aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu per gram ruw product, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
20 bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
25 product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij het anorganische zout een inflectie van het afgegeven gas
30 vertoont, bepaald door middel Temporal Analysis of Products (TAP), in een temperatuurgebied tussen 50 °C en 500 °C; en het zodanig bereiden van het ruwe product dat

het volume van het bereide ruwe product ten minste 5% groter is dan het volume van de ruwe voeding, waarbij de volumes worden gemeten bij 25 °C en 0,101 MPa.

5 De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
10 product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij het anorganische zout een inflectie van het afgegeven gas, bepaald door middel van Temporal Analysis
15 of Products (TAP), vertoont in een temperatuurgebied van 50 °C tot 500 °C; en het zodanig regelen van de contact-omstandigheden dat er tijdens het in contact brengen, bepaald aan de hand van de massabalans, per gram ruwe voeding ten hoogste 0,2 gram koolwaterstoffen wordt gevormd die bij 25 °C en 0,101 MPa niet gecondenseerd
20 kunnen worden.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
25 katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
30 ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een warmteovergang vertoont, bepaald door middel van

differentiële scannende calorimetrie (DSC), bij een
snelheid van 10 °C per minuut, in een temperatuurgebied
van 200 °C tot 500 °C; en het zodanig regelen van de
contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte
aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu per gram ruw
product, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu
van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt
bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt
verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,
waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en
waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een
ionisch geleidingsvermogen heeft dat ten minste gelijk is
aan het ionisch geleidingsvermogen van ten minste een van
de anorganische zouten van de uit anorganisch zout
bestaande katalysator bij een temperatuur in het gebied
van 300 °C tot 500 °C; en het zodanig regelen van de
contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte
aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu per gram ruw
product, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu
van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt
bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met

een bron van waterstof, zodat er een totaalproduct wordt
verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,
waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
5 ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij
de uit anorganisch zout bestaande katalysator
alkalimetaalzouten omvat, waarbij ten minste een van de
alkalimetaalzouten een alkalimetaalcarbonaat is en de
alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten minste 11,
10 en waarbij ten minste één atoomverhouding van een
alkalimetaal met een atoomnummer van ten minste 11, ten
opzichte van een alkalimetaal met een atoomnummer groter
dan 11, zich in het gebied van 0,1 tot 10 bevindt; en het
zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe
15 product een gehalte aan residu heeft dat ten hoogste 30%
bedraagt van het gehalte aan residu van de ruwe voeding,
waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de
ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
20 bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt
gevormd, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu
25 heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe
voeding, waarbij de uit anorganisch zout bestaande
katalysator alkalimetaalzouten omvat, waarbij ten minste
een van de alkalimetaalzouten een alkalimetaalhydroxide
is en de alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten
30 minste 11, en ten minste één atoomverhouding van een
alkalimetaal met een atoomnummer van ten minste 11, ten
opzichte van een alkalimetaal met een atoomnummer groter
dan 11, zich in het gebied van 0,1 tot 10 bevindt; het

bereiden van ten minste een gedeelte van het totaal-
product als een damp; het bij 25 °C en 0,101 MPa laten
condenseren van ten minste een gedeelte van de damp; en
het vormen van het ruwe product, waarbij het ruwe product
5 een gehalte aan residu heeft dat ten hoogste 30% is van
het gehalte aan residu van de ruwe voeding.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
10 katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt
gevormd, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu
heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe
voeding, waarbij de uit anorganisch zout bestaande
15 katalysator alkalimetaalzouten omvat, waarbij ten minste
een van de alkalimetaalzouten een alkalimetaalhydride is
en de alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten minste
11, en ten minste één atoomverhouding van een alkali-
metaal met een atoomnummer van ten minste 11, ten
20 opzichte van een alkalimetaal met een atoomnummer groter
dan 11, zich in het gebied van 0,1 tot 10 bevindt; het
bereiden van ten minste een gedeelte van het totaal-
product als een damp; het bij 25 °C en 0,101 MPa laten
condenseren van ten minste een gedeelte van de damp; en
25 het vormen van het ruwe product, waarbij het ruwe product
een gehalte aan residu heeft dat ten hoogste 30% is van
het gehalte aan residu van de ruwe voeding.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
bereiden van een ruw product, omvattende: het in
30 aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt
verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe

product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,
waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij
de uit anorganisch zout bestaande katalysator een of meer
5 alkalimetaalzouten, een of meer aardalkalimetaalzouten of
een mengsel daarvan omvat, waarbij een van de alkali-
metaalzouten een alkalimetaalcarbonaat is, waarbij de
alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten minste 11;
en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat
10 het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten
hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe
voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald
volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het
15 bereiden van een ruw product, omvattende: het in
aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande
katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met
een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt
verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe
20 product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is,
waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van
ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij
de uit anorganisch zout bestaande katalysator een of meer
alkalimetaalhydroxiden, een of meer aardalkalimetaal-
25 zouten of een mengsel daarvan omvat, waarbij een van de
alkalimetaalzouten een alkalimetaalcarbonaat is, waarbij
de alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten minste
11; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden
dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten
30 hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe
voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald
volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een of meer alkalimetaalhydriden, een of meer aardalkalimetaalzouten of een mengsel daarvan omvat, waarbij een van de alkalimetaalzouten een alkalimetaalcarbonaat is, waarbij de alkalimetalen een atoomnummer hebben van ten minste 11; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van waterstofgas, omvattende: het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator en water in contact brengen van een ruwe voeding met een of meer koolwaterstoffen, waarbij de koolwaterstoffen een aantal koolstofatomen hebben in het gebied van 1 tot 6, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een inflectie van het afgegeven gas vertoont, bepaald door middel van Temporal Analysis of Products (TAP), in een temperatuurgebied van 50 °C tot 500 °C; en het bereiden van waterstofgas.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het in aanwezigheid van stoom in contact brengen van een eerste ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande katalysator, zodat een gasstroom wordt gevormd, welke gasstroom waterstof omvat, waarbij de eerste ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram van de eerste ruwe voeding, en de uit anorganisch zout bestaande katalysator een inflectie van het afgegeven gas vertoont, bepaald door Temporal Analysis of Products (TAP), in een temperatuurgebied van 50 °C tot 500 °C; het in aanwezigheid van ten minste een gedeelte van de gevormde gasstroom in contact brengen van een tweede ruwe voeding met een tweede katalysator, zodat een totaal-product wordt verkregen dat het ruwe product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat een of meer eigenschappen van het ruwe product met ten minste 10% veranderen ten opzichte van de respectieve een of meer eigenschappen van de tweede ruwe voeding.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het genereren van een gasstroom, omvattende: het in aanwezigheid van stoom in contact brengen van een ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande katalysator, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het genereren van een gasstroom, waarbij de gasstroom waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide omvat, en waarbij de molaire verhouding van het koolstofmonoxide

1027780

ten opzichte van het koolstofdioxide ten minste 0,3 bedraagt.

De uitvinding voorziet ook in een werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende: het
5 conditioneren van een uit anorganisch zout bestaande katalysator; het in aanwezigheid van de geconditioneerde uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe
10 product bevat, waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding; en het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product een
15 gehalte aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu per gram ruw product, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe
20 samenstelling, omvattende koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 30 °C en 538 °C (1000 °F), waarbij de koolwaterstoffen isoparaffinen en n-paraffinen omvatten, waarbij de gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen,
25 bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten hoogste 1,4 bedraagt.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot
30 ten hoogste 204 °C (400 °F), ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen

met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C, en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F), waarbij de koolwaterstoffen die een kooktraject tot ten hoogste 204 °C hebben, isoparaffinen en n-paraffinen omvatten met een gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, van ten hoogste 1,4.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten minste 0,001 gram nafta, waarbij de nafta een octaangetal heeft van ten minste 70, en de nafta, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten hoogste 0,15 gram olefinen per gram nafta bevat; ten minste 0,001 gram petroleum, waarbij de petroleum, zoals bepaald volgens ASTM D5186, per gram petroleum ten minste 0,2 gram aromaten bevat, en de petroleum een vriespunt heeft, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D2386, van ten hoogste -30°C; en, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten hoogste 0,05 gram residu.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,15 gram koolwaterstofgas dat bij 25 °C en 0,101 MPa niet gecondenseerd kan worden, waarbij het koolwaterstofgas dat niet gecondenseerd kan worden, per gram koolwaterstofgas dat niet gecondenseerd kan worden, ten hoogste 0,3 gram koolwaterstoffen bevat met een aantal koolstofatomen van 1 tot 3 (C_1 tot C_3); ten minste 0,001 gram nafta, waarbij de nafta een octaangetal heeft van ten minste 70; ten minste 0,001 gram petroleum, waarbij de petroleum, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D2386,

een vriespunt heeft van ten hoogste -30°C , en de petroleum, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D5186 ten minste 0,2 gram aromaten per gram petroleum bevat; en, zoals bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten
5 hoogste 0,05 gram residu.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,05 gram residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101
10 MPa tot ten hoogste 204°C (400°F); ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204°C en 300°C ; ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300°C en 400°C ; ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een
15 kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400°C en 538°C (1000°F); waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20°C en 204°C olefinen omvatten met eindstandige dubbele bindingen en olefinen omvatten met inwendige dubbele bindingen, waarbij de molaire verhouding van de
20 olefinen met eindstandige dubbele bindingen ten opzichte van de olefinen met inwendige dubbele bindingen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten minste 0,4 bedraagt.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,05 gram
25 residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307; en ten minste 0,001 gram van een mengsel van koolwaterstoffen met een kooktraject, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, tussen 20°C en 538°C (1000°F), waarbij het koolwaterstofmengsel per gram koolwaterstofmengsel: ten
30 minste 0,001 gram paraffinen bevat, bepaald volgens de ASTM-methode D6730; ten minste 0,001 gram olefinen bevat, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, waarbij de

olefinen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten minste 0,001 gram eindstandige olefinen per gram olefinen bevatten; ten minste 0,001 gram nafta bevat; ten minste 0,001 gram petroleum bevat, waarbij de petroleum, bepaald volgens de ASTM-methode D5186, ten minste 0,2 gram aromaten per gram petroleum bevat; ten minste 0,001 gram diesel bevat, waarbij de diesel, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram diesel bevat; en ten minste 0,001 gram vacuümgasolie (VGO) bevat, waarbij de VGO, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,05 gram residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307; ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot ten hoogste 204 °C (400 °F); en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C; ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C; en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F), bepaald volgens de ASTM-methode D2887; waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tot ten hoogste 204 °C, per gram koolwaterstoffen met een kooktraject tot ten hoogste 204 °C: ten minste 0,001 gram olefinen bevatten, bepaald volgens de ASTM-methode D6730; en ten minste 0,001 gram paraffinen bevatten, waarbij de paraffinen isoparaffinen en n-paraffinen omvatten, waarbij de gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten hoogste 1,4 bedraagt.

1027780

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,05 gram residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307; en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject

5 bij 0,101 MPa van ten hoogste 204 °C (400 °F); ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C; ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen

10 300 °C en 400 °C; en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F), bepaald volgens de ASTM-methode D2887; en waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen -10 °C en 204 °C, verbindingen omvatten met een

15 aantal koolstofatomen van 4 (C₄), waarbij de C₄-verbindingen ten minste 0,001 gram butadieen per gram C₄-verbindingen bevatten.

De uitvinding voorziet ook in een ruwe samenstelling met per gram van de samenstelling: ten hoogste 0,05 gram residu, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een

20 kooktraject bij 0,101 MPa tot ten hoogste 204 °C (400 °F), ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject

25 bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C, en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C; en meer dan 0 gram, maar minder dan 0,01 gram van een of meer katalysatoren, waarbij de katalysator ten minste een of meer

30 alkalimetalen bevat.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de

werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook
in een ruwe voeding die: (a) niet behandeld is in een
raffinaderij, niet gedestilleerd is en/of niet
gefractioneerd gedestilleerd is; (b) bestanddelen omvat
5 met een aantal koolstofatomen groter dan 4, waarbij de
ruwe voeding ten minste 0,5 gram van dergelijke
bestanddelen per gram ruwe voeding bevat; (c) kool-
waterstoffen omvat waarvan een gedeelte: een kooktraject
heeft dat zich bij 0,101 MPa onder de 100 °C bevindt, een
10 kooktraject bij 0,101 MPa heeft tussen 100 °C en 200 °C,
een kooktraject bij 0,101 MPa heeft tussen 200 °C en
300 °C, een kooktraject bij 0,101 MPa heeft tussen 300 °C
en 400 °C, en een kooktraject bij 0,101 MPa heeft tussen
400 °C en 700 °C; (d) per gram ruwe voeding: ten minste
15 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij
0,101 MPa onder de 100 °C, ten minste 0,001 gram kool-
waterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa
tussen 100 °C en 200 °C; ten minste 0,001 gram kool-
waterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa
20 tussen 200 °C en 300 °C, ten minste 0,001 gram kool-
waterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa
tussen 300 °C en 400 °C en ten minste 0,001 gram
koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa
tussen 400 °C en 700 °C; (e) een TAN heeft; (f) 0,2-0,99
25 gram, 0,3-0,8 gram of 0,4-0,7 gram residu per gram ruwe
voeding bevat; (g) nikkel, vanadium, ijzer of een mengsel
daarvan omvat; (h) zwavel omvat; en/of (i) stikstof-
bevattende koolwaterstoffen omvat.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de
30 uitvinding, in combinatie met een of meer van de
werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook

in bron van waterstof die: (a) gasvormig is; (b) moleculaire waterstof omvat; (c) lichte koolwaterstoffen omvat; (d) methaan, ethaan, propaan of een mengsel daarvan omvat; (e) water omvat; en/of (f) een mengsel daarvan omvat.

5

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een werkwijze die onder andere bestaat uit het conditioneren van de uit anorganisch zout bestaande katalysator, waarbij de omstandigheden van het conditioneren van de uit anorganisch zout bestaande katalysator onder andere bestaan uit: (a) het verwarmen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot een temperatuur van ten minste 300 °C; en/of (b) het verwarmen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot een temperatuur van ten minste 300 °C en het afkoelen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot een temperatuur van ten hoogste 500 °C.

10

15

20

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een werkwijze omvattende het in contact brengen van een ruwe voeding met een of meer katalysatoren, en het regelen van de omstandigheden van het in contact brengen: (a) zodanig dat er tijdens het in contact brengen, bepaald aan de hand van de massabalans, per gram ruwe voeding ten hoogste 0,2 gram, ten hoogste 0,15 gram, ten hoogste 0,1 gram of ten hoogste 0,05 gram wordt gevormd van koolwaterstoffen die bij 25 °C en 0,101 MPa niet gecondenseerd kunnen worden; (b) zodanig dat de contacttemperatuur zich in het gebied van 250-750 °C of

25

30

van 260-550 °C bevindt; (c) zodanig dat de druk zich in
het gebied van 0,1-20 MPa bevindt; (d) zodanig dat de
verhouding van een gasvormige bron van waterstof ten
opzichte van de ruwe voeding zich in het gebied van 1-
5 16100 of 5-320 normale kubieke meter van de bron van
waterstof per kubieke meter van de ruwe voeding bevindt;
(e) zodanig dat de vorming van cokes tegengegaan wordt;
(f) zodanig dat vorming van cokes in het totaalproduct of
in de ruwe voeding tijdens het in contact brengen
10 tegengegaan wordt; (g) zodanig dat het ruwe product, per
gram ruw product, ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03
gram, ten hoogste 0,01 gram of ten hoogste 0,003 gram
cokes bevat; (h) zodanig dat ten minste een gedeelte van
de uit anorganisch zout bestaande katalysator bij
15 dergelijke omstandigheden van het in contact brengen of
halfvloeibaar of vloeibaar is; (i) zodanig dat het ruwe
product een TAN heeft van ten hoogste 90% van de TAN van
de ruwe voeding; (j) zodanig dat het ruwe product een
totaal Ni/V/Fe-gehalte heeft dat ten hoogste 90%, ten
20 hoogste 50% of ten hoogste 10% bedraagt van het Ni/V/Fe-
gehalte van de ruwe voeding; (k) zodanig dat het ruwe
product een gehalte aan zwavel heeft van ten hoogste 90%,
ten hoogste 60% of ten hoogste 30% van het gehalte aan
zwavel van de ruwe voeding; (l) zodanig dat het ruwe
25 product een gehalte aan stikstof heeft van ten hoogste
90%, ten hoogste 70%, ten hoogste 50% of ten hoogste 10%
van het gehalte aan stikstof van de ruwe voeding; (m)
zodanig dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft
van ten hoogste 30%, ten hoogste 10% of ten hoogste 5%
30 van het gehalte aan residu van de ruwe voeding; (n)
zodanig dat er samen met het ruwe product ammoniak wordt
geproduceerd; (o) zodanig dat het ruwe product methanol
omvat en de werkwijze voorts de volgende stappen omvat:

1027780

het uit het ruwe product winnen van de methanol; het
samenbrengen van de gewonnen methanol met extra ruwe
voeding, zodat er een extra ruwe voeding/methanolmengsel
wordt gevormd; en het verwarmen van het extra ruwe
5 voeding/methanolmengsel, zodat de TAN van de extra ruwe
voeding wordt teruggebracht tot een waarde lager dan 1;
(p) zodanig dat een of meer van de eigenschappen van het
ruwe product ten hoogste 90% veranderen ten opzichte van
de respectieve een of meer eigenschappen van de ruwe
10 voeding; (q) zodanig dat de hoeveelheid van de
katalysator in de zone van het in contact brengen,
varieert van 1-60 gram totale katalysator per 100 gram
ruwe voeding; en/of (r) zodanig dat er voor of tijdens
het in contact brengen een bron van waterstof wordt
15 toegevoegd aan de ruwe voeding.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de
uitvinding, in combinatie met een of meer van de
werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook
in omstandigheden voor het in contact brengen,
20 omvattende: (a) het bij een temperatuur lager dan 500 °C
mengen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator
met de ruwe voeding, waarbij de uit anorganisch zout
bestaande katalysator in hoofdzaak onoplosbaar is in de
ruwe voeding; (b) het roeren van de uit anorganisch zout
25 bestaande katalysator in de ruwe voeding; en/of (c) het
in aanwezigheid van water en/of stoom in contact brengen
van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande
katalysator, zodat er een totaalproduct wordt verkregen
dat het ruwe product bevat dat bij standaard temperatuur
30 en druk een vloeibaar mengsel is.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de
uitvinding, in combinatie met een of meer van de
werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook

in een werkwijze omvattende het in contact brengen van een ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande katalysator, welke werkwijze voorts de volgende stappen omvat: (a) het voor of tijdens het in contact brengen
5 toevoeren van stoom aan de contactzone; (b) het voor het in contact brengen van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator en de bron van waterstof, vormen van een emulsie van de ruwe voeding en water; (c) het spuiten van de ruwe voeding in de
10 contactzone; en/of (d) het in contact brengen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator met stoom, zodat er ten minste gedeeltelijk cokes wordt verwijderd van het oppervlak van de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

15 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een werkwijze omvattende het in contact brengen van een ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande katalysator, zodat er een totaalproduct wordt verkregen
20 waarbij ten minste een gedeelte van het totaalproduct wordt bereid als een damp, waarbij de werkwijze voorts het bij 25 °C en 0,101 MPa condenseren van ten minste een gedeelte van de damp omvat, zodat het ruwe product wordt gevormd, waarbij de omstandigheden van het in contact
25 brengen zodanig worden geregeld dat: (a) het ruwe product voorts bestanddelen omvat met een gekozen kooktraject; en/of (b) het ruwe product bestanddelen omvat met een gekozen API-dichtheid.

30 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een werkwijze omvattende het in contact brengen van

een ruwe voeding met een of meer katalysatoren, waarbij de een of meer katalysatoren niet zuur zijn.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een $K_3Fe_{10}S_{14}$ -katalysator of een overgangsmetaal-sulfidebevattende katalysator die: (a) per gram van de $K_3Fe_{10}S_{14}$ -katalysator of van de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator in totaal ten minste 0,4 gram, ten minste 0,6 gram of ten minste 0,8 gram bevat van ten minste een van de overgangsmetaalsulfiden; (b) een atoomverhouding van overgangsmetaal ten opzichte van zwavel in de $K_3Fe_{10}S_{14}$ -katalysator of in de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator heeft in het gebied van 0,2 tot 20; (c) voorts een of meer alkalimetalen, een of meer verbindingen van een of meer alkalimetalen of een mengsel daarvan omvat; (d) voorts een of meer aardalkalimetalen, een of meer verbindingen van een of meer aardalkalimetalen of een mengsel daarvan omvat; (e) voorts een of meer alkalimetalen, een of meer verbindingen van een of meer alkalimetalen of een mengsel daarvan omvat, waarbij de atoomverhouding van overgangsmetaal ten opzichte van zwavel in de $K_3Fe_{10}S_{14}$ -katalysator of in de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator zich in het gebied van 0,5-2,5 bevindt; en de atoomverhouding van de alkalimetalen ten opzichte van het overgangsmetaal zich in het gebied van hoger dan 0 tot 1 bevindt; (f) voorts een of meer aardalkalimetalen, een of meer verbindingen van een of meer aardalkalimetalen of een mengsel daarvan omvat, waarbij de atoomverhouding van overgangsmetaal ten opzichte van zwavel in de $K_3Fe_{10}S_{14}$ -katalysator of in de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator zich in het gebied van 0,5-2,5 bevindt; en de

atoomverhouding van alkalimetaal ten opzichte van overgangsmetaal zich in het gebied van hoger dan 0 tot 1 bevindt; (g) voorts zink omvat; (h) voorts KFe_2S_3 omvat; (i) voorts KFeS_2 omvat; en/of (j) niet zuur is.

5 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een $\text{K}_3\text{Fe}_{10}\text{S}_{14}$ -katalysator die in situ gevormd wordt.

10 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een of meer overgangsmetaalsulfiden die of waarbij:

15 (a) een of meer overgangsmetalen omvatten uit de groepen 6-10 van het Periodiek Systeem, een of meer verbindingen van een of meer overgangsmetalen omvatten uit de groepen 6-10, of een mengsel daarvan; (b) een of meer ijzer-sulfiden omvatten; (c) FeS omvatten; (d) FeS_2 omvatten; (e) een mengsel van ijzersulfiden omvatten, waarbij de ijzersulfiden worden weergegeven door de formule $\text{Fe}_{(1-b)}\text{S}$,
20 waarbij b zich in het gebied van hoger dan 0 tot 0,17 bevindt; (f) voorts na contact met de ruwe voeding $\text{K}_3\text{Fe}_{10}\text{S}_{14}$ omvatten; (g) ten minste een van de overgangsmetalen van de een of meer overgangsmetaalsulfiden ijzer is; en/of (h) worden afgezet op een drager, waarbij de
25 overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator ten hoogste 0,25 gram van de totale drager per 100 gram katalysator bevat.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook
30 in een werkwijze voor het vormen van een samenstelling van een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator, welke werkwijze de volgende stappen omvat: het mengen van

een overgangsmetaaloxide en een metaalzout, zodat een overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel wordt gevormd; het laten reageren van het overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel met waterstof, zodat een tussenproduct wordt gevormd; en het in aanwezigheid van een of meer koolwaterstoffen laten reageren van het tussenproduct met zwavel, zodat de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator wordt gevormd: (a) waarbij het metaalzout een alkalimetaalcarbonaat omvat; (b) waarbij het tussenproduct, terwijl het tot reactie wordt gebracht met de zwavel, voorts wordt gedispergeerd in de een of meer vloeibare koolwaterstoffen; (c) waarbij een of meer van de koolwaterstoffen een kookpunt hebben van ten minste 100 °C; (d) waarbij een of meer van de koolwaterstoffen VGO, xyleen of een mengsel daarvan is; (e) waarbij het mengen van het overgangsmetaaloxide en het metaalzout de volgende stappen omvat: het in aanwezigheid van gedeïoniseerd water mengen van het overgangsmetaaloxide en het metaalzout, zodat een natte pasta wordt gevormd; het bij een temperatuur in het gebied van 150-250 °C drogen van de natte pasta; en het bij een temperatuur in het gebied van 300-600 °C calcineren van de gedroogde pasta; (f) waarbij het reageren van het tussenproduct met zwavel, het in aanwezigheid van ten minste een van de koolwaterstoffen tot een temperatuur in het gebied 240-350 °C verwarmen van het tussenproduct omvat; en/of (g) waarbij de katalysatorsamenstelling voorts in contact wordt gebracht met een ruwe voeding die zwavel en een bron van waterstof omvat.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook

in een uit anorganisch zout bestaande katalysator
omvattende: (a) een of meer alkalimetaalcarbonaten, een
of meer aardalkalimetaalcarbonaten of een mengsel
daarvan; (b) een of meer alkalimetaalhydroxiden, een of
5 meer aardalkalimetaalhydroxiden of een mengsel daarvan;
(c) een of meer alkalimetaalhydriden, een of meer
aardalkalimetaalhydriden of een mengsel daarvan; (d) een
of meer sulfiden van een of meer alkalimetalen, een of
meer sulfiden van een of meer aardalkalimetalen of een
10 mengsel daarvan; (e) een of meer amiden van een of meer
alkalimetalen, een of meer amiden van een of meer
aardalkalimetalen of een mengsel daarvan; (f) een of meer
metalen uit de groepen 6-10 van het Periodiek Systeem,
een of meer verbindingen van een of meer metalen uit de
15 groepen 6-10 van het Periodiek Systeem, of een mengsel
daarvan; (g) een of meer anorganische metaalzouten,
waarbij ten minste een van de anorganische metaalzouten
tijdens het gebruik van de katalysator een hydride vormt;
(h) natrium, kalium, rubidium, cesium of een mengsel
20 daarvan; (i) calcium en/of magnesium; (j) een mengsel van
een natriumzout en een kaliumzout, waarbij het kaliumzout
kaliumcarbonaat, kaliumhydroxide, kaliumhydride of een
mengsel daarvan omvat en het natriumzout natrium-
carbonaat, natriumhydroxide, natriumhydride of een
25 mengsel daarvan omvat; en/of (k) een mengsel daarvan.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de
uitvinding, in combinatie met een of meer van de
werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook
in een uit anorganisch zout bestaande katalysator
30 omvattende alkalimetalen, waarbij: (a) de atoomverhouding
van een alkalimetaal met een atoomnummer van ten minste
11 ten opzichte van een alkalimetaal met een atoomnummer
groter dan 11 zich in het gebied van 0,1 tot 4 bevindt;

(b) ten minste twee van de alkalimetalen natrium en kalium zijn en de atoomverhouding van natrium ten opzichte van kalium zich in het gebied van 0,1 tot 4 bevindt; (c) ten minste drie van de alkalimetalen natrium, kalium en rubidium zijn, waarbij de atoomverhoudingen van natrium ten opzichte van kalium, van natrium ten opzichte van rubidium en van kalium ten opzichte van rubidium zich allemaal in het gebied van 0,1 tot 5 bevinden; (d) ten minste drie van de alkalimetalen natrium, kalium en cesium zijn, waarbij de atoomverhoudingen van natrium ten opzichte van kalium, van natrium ten opzichte van cesium en van kalium ten opzichte van cesium zich in het gebied van 0,1 tot 5 bevinden; (e) ten minste drie van de alkalimetalen kalium, cesium, rubidium zijn, waarbij de atoomverhoudingen van kalium ten opzichte van cesium, van kalium ten opzichte van rubidium en van cesium ten opzichte van rubidium zich in het gebied van 0,1 tot 5 bevinden.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator omvattende een dragermateriaal, waarbij: (a) het dragermateriaal zirkoniumoxide, calciumoxide, magnesiumoxide, titaanoxide, hydrotalciet, alumina, germaniumoxide, ijzeroxide, nikkeloxide, zinkoxide, cadmiumoxide, antimonoxide of een mengsel daarvan omvat; en/of (b) waarbij de volgende stoffen in het dragermateriaal zijn opgenomen: een of meer metalen uit de groepen 6-10 van het Periodiek Systeem, een of meer verbindingen van een of meer metalen uit de groepen 6-10 van het Periodiek Systeem; een of meer alkalimetaalcarbonaten, een of meer

alkalimetaalhydroxiden, een of meer alkalimetaalhydriden, een of meer aardalkalimetaalcarbonaten, een of meer aardalkalimetaalhydroxiden, een of meer aardalkalimetaalhydriden en/of mengsels daarvan.

5 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een werkwijze omvattende het in contact brengen van een ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande
10 katalysator, waarbij: (a) de katalytische activiteit van de uit anorganisch zout bestaande katalysator, in aanwezigheid van zwavel in hoofdzaak niet verandert; en/of (b) de uit anorganisch zout bestaande katalysator continu wordt toegevoegd aan de ruwe voeding.

15 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator die:
20 (a) een inflectie van het afgegeven gas vertoont in een TAP-temperatuurgebied, waarbij het afgegeven gas waterdamp en/of koolstofdioxide omvat; (b) een warmteovergang, bepaald door middel van differentiële scannende calorimetrie met een verwarmingssnelheid van 10 °C per minuut, vertoont in het gebied van 200-500 °C,
25 250-450 °C of 300-400 °C; (c) een DSC-temperatuur heeft in een gebied van 200-500 °C of 250-450 °C; (d) bij een temperatuur van ten minste 100 °C een röntgendiffractiepatroon vertoont dat breder is dan het röntgendiffractiepatroon van de uit anorganisch zout bestaande katalysator
30 bij een temperatuur lager dan 100 °C; en/of (e) na het conditioneren een ionisch geleidingsvermogen bij 300 °C vertoont dat kleiner is dan het ionisch geleidings-

vermogen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator voor het conditioneren.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator die in een temperatuurgebied, zoals bepaald door TAP, een inflectie van het afgegeven gas vertoont, waarbij de contactomstandigheden ook zodanig worden geregeld dat de contacttemperatuur: (a) hoger is dan T_1 als T_1 30 °C, 20 °C of 10 °C hoger is dan de TAP-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator; (b) gelijk is aan of hoger is dan de TAP-temperatuur; en/of (c) ten minste gelijk is aan de TAP-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator die of waarbij: (a) vloeibaar is of halfvloeibaar is bij ten minste de TAP-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator, waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator bij ten minste de TAP-temperatuur in hoofdzaak onoplosbaar is in de ruwe voeding, waarbij de TAP-temperatuur de minimale temperatuur is waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een inflectie van het afgegeven gas vertoont; (b) bij een temperatuur in het gebied van 50 °C tot 500 °C een mengsel is van een vloeibare fase en een vaste fase; en/of (c) ten minste een van de twee anorganische zouten een DSC-temperatuur heeft van hoger dan 500 °C.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator die als
5 deze getest wordt in de vorm van deeltjes die door een filter van 1000 micron kunnen gaan, bij verwarmen tot een temperatuur van ten minste 300 °C, zelf vervormt onder invloed van de zwaartekracht en/of onder invloed van een druk van ten minste 0,007 MPa, zodat de uit anorganisch
10 zout bestaande katalysator wordt omgezet van een eerste vorm in een tweede vorm, waarbij de tweede vorm bij afkoelen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot 20 °C, niet kan terugkeren tot de eerste vorm.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een uit anorganisch zout bestaande katalysator met per
15 gram van de uit anorganisch zout bestaande katalysator:
20 (a) ten hoogste 0,01 gram lithium, of van verbindingen van lithium, berekend als het gewicht van het lithium;
(b) ten hoogste 0,001 gram halogenide, berekend als het gewicht van het halogeen, en/of (c) ten hoogste 0,001 gram uit een glasachtig oxide bestaande verbindingen.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in het totaalproduct met ten minste 0,8 gram ruw product
25 per gram totaalproduct.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een ruw product dat: (a) ten hoogste 0,003 gram, ten
30

hoogste 0,02 gram, ten hoogste 0,01 gram, ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,001 gram, 0,000001-0,1 gram, 0,00001-0,05 gram of 0,0001-0,03 gram residu per gram ruw product bevat; (b) 0 gram tot 0,05 gram, 0,00001-0,03 gram of 0,0001-0,01 gram cokes per gram ruw product bevat; (c) een gehalte aan olefinen heeft dat ten minste 10% hoger is dan het gehalte aan olefinen van de ruwe voeding; (d) meer dan 0 gram, maar minder dan 0,01 gram, van de totale hoeveelheid uit anorganisch zout bestaande katalysator per gram ruw product bevat, bepaald door middel van de massabalans; (e) ten minste 0,1 gram, 0,00001-0,99 gram, 0,04-0,9 gram of 0,6-0,8 gram VGO per gram ruw product bevat; (f) VGO omvat, waarbij de VGO ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat; (g) 0,001 gram of 0,1-0,5 gram destillaat bevat; (h) een atoom-verhouding H/C heeft van ten hoogste 1,4; (i) een atoom-verhouding H/C heeft die 90-110% is van de atoom-verhouding H/C van de ruwe voeding; (j) een gehalte aan uit een monocyclische ring bestaande aromaten heeft dat ten minste 10% groter is dan het gehalte uit een monocyclische ring bestaande aromaten van de ruwe voeding; (k) uit een monocyclische ring bestaande aromaten bevat die xylenen, ethylbenzeen of verbindingen van ethylbenzeen omvatten; (l) per gram ruwe voeding ten hoogste 0,1 gram benzeen, 0,05-0,15 gram toluen, 0,3-0,9 gram metaxyleen, 0,5-0,15 gram orthoxyleen en 0,2-0,6 gram paraxyleen bevat; (m) ten minste 0,0001 gram of 0,01-0,5 gram diesel bevat; (n) diesel omvat, waarbij de diesel ten minste 0,3 gram aromaten per gram diesel bevat; (o) ten minste 0,001 gram, meer dan 0 tot 0,7 gram of 0,001-0,5 gram petroleum bevat; (p) petroleum omvat, waarbij de petroleum ten minste 0,2 gram of ten minste 0,5 gram aromaten per gram petroleum bevat en/of waarbij

1027780

de petroleum een vriespunt heeft van ten hoogste -30°C ,
ten hoogste -40°C of ten hoogste -50°C ; (q) ten minste
0,001 gram of ten minste 0,5 gram nafta bevat; (r) nafta
omvat, waarbij de nafta ten hoogste 0,01 gram, ten
5 hoogste 0,05 gram of ten hoogste 0,002 gram benzeen per
gram nafta bevat, een octaangetal heeft van ten minste
70, ten minste 80 of ten minste 90, en/of isoparaffinen
en normale paraffinen bevat met een gewichtsverhouding
van isoparaffinen ten opzichte van normale paraffinen in
10 de nafta van ten hoogste 1,4; en/of (s) een volume heeft
dat ten minste 10% groter is dan het volume van de ruwe
voeding.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de
uitvinding, in combinatie met een of meer van de
15 werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook
in een werkwijze omvattende het in contact brengen van
een ruwe voeding met een katalysator, zodat een
totaalproduct wordt gevormd dat een ruw product omvat,
welke werkwijze voorts de volgende stappen omvat: (a) het
20 samenbrengen van het ruwe product met een ruwe olie die
gelijk is aan of verschilt van de ruwe voeding, zodat een
mengsel wordt gevormd dat geschikt is om getransporteerd
te worden; (b) het samenbrengen van het ruwe product met
een ruwe olie die gelijk is aan of verschilt van de ruwe
25 voeding, zodat een mengsel wordt gevormd dat geschikt is
om behandeld te worden in een behandelingsinstallatie;
(c) het fractioneren van het ruwe product; (d) het
fractioneren van het ruwe product tot een of meer
destillaatfracties, en het uitgaande van ten minste een
30 van de destillaatfracties bereiden van brandstof voor
transportvoertuigen; en/of (e) als de katalysator een
overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator is, het
zodanig behandelen van de overgangsmetaalsulfide-

bevattende katalysator dat er metalen worden gewonnen uit de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator.

Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een ruw product dat, per gram ruw product: (a) ten minste 0,001 gram VGO bevat, waarbij de VGO ten minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat; (b) ten minste 0,001 gram diesel bevat, waarbij de diesel ten minste 0,3 gram aromaten per gram diesel bevat; (c) ten minste 0,001 gram nafta bevat, waarbij de nafta: ten hoogste 0,5 gram benzeen per gram nafta bevat, een octaangetal heeft van ten minste 70 en/of isoparaffinen en n-paraffinen bevat, waarbij de gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen ten hoogste 1,4 bedraagt; (d) in totaal ten minste 0,001 gram bevat van een mengsel van bestanddelen met een kooktraject dat loopt tot hoogstens 204 °C (400 °F), waarbij het mengsel ten hoogste 0,15 gram olefinen per gram mengsel bevat; (e) een gewichtsverhouding van waterstofatomen ten opzichte van koolstofatomen in de samenstelling heeft van ten hoogste 1,75 of ten hoogste 1,8; (f) ten minste 0,001 gram petroleum bevat, waarbij de petroleum: 0,5 gram aromaten per gram petroleum bevat en/of een vriespunt heeft van ten hoogste -30 °C; (g) 0,09-0,13 gram waterstofatomen per gram samenstelling bevat; (h) niet-condenseerbare koolwaterstofgassen en nafta bevat, welke stoffen samen ten hoogste 0,15 gram olefinen bevatten per gram van de gezamenlijk hoeveelheid van de niet-condenseerbare koolwaterstofgassen en de nafta; (i) niet-condenseerbare koolwaterstofgassen en nafta bevat die samen een zodanige hoeveelheid isoparaffinen en n-paraffinen bevatten dat de gewichtsverhouding van de

isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen in de
gezamenlijk hoeveelheid van de nafta en de niet-
condenseerbare koolwaterstofgassen ten hoogste 1,4
bedraagt; (j) koolwaterstoffen bevat met een aantal
5 koolstofatomen tot 3, omvattende: olefinen en paraffinen
met een aantal koolstofatomen van 2 (C_2) en 3 (C_3),
waarbij de gewichtsverhouding van de gezamenlijke
hoeveelheid C_2 - en C_3 -olefinen ten opzichte van de
gezamenlijke hoeveelheid C_2 - en C_3 -paraffinen ten hoogste
10 0,3 bedraagt; olefinen en paraffinen met een aantal
koolstofatomen van 2 (C_2), waarbij de gewichtsverhouding
van de C_2 -olefinen ten opzichte van de C_2 -paraffinen ten
hoogste 0,2 bedraagt; en/of olefinen en paraffinen met
een aantal koolstofatomen van 3 (C_3), waarbij de
15 gewichtsverhouding van de C_3 -olefinen ten opzichte van de
 C_3 -paraffinen ten hoogste 0,3 bedraagt, (k) een
butadieengehalte heeft van ten minste 0,05 gram; (l) een
API bij 15,5 °C heeft in het gebied van 15 tot 30, (m) in
totaal ten hoogste 0,00001 gram Ni/V/Fe bevat per gram
20 van de samenstelling; (n) een gehalte aan paraffinen van
de koolwaterstoffen met een kooktraject tot ten hoogste
204 °C heeft in het gebied van 0,7-0,98 gram; (o) kool-
waterstoffen met een kooktraject tot ten hoogste 204 °C
bevat met per gram olefinische koolwaterstoffen met een
25 kooktraject tot ten hoogste 204 °C, 0,001-0,5 gram
olefinen; (p) koolwaterstoffen met een kooktraject tot
ten hoogste 204 °C bevat die olefinen omvatten, waarbij
de olefinen ten minste 0,0001 gram eindstandige olefinen
per gram olefinen bevatten; (q) koolwaterstoffen met een
30 kooktraject tot ten hoogste 204 °C bevat die olefinen
omvatten, waarbij de olefinen een molaire verhouding van
eindstandige olefinen ten opzichte van inwendige olefinen

1027780

hebben van ten minste 0,4; en/of (r) 0,001-0,5 gram olefinen bevat per gram koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20 °C en 204 °C.

5 Volgens enkele uitvoeringsvormen voorziet de uitvinding, in combinatie met een of meer van de werkwijzen of samenstellingen volgens de uitvinding, ook in een ruw product met ten minste een van de katalysatoren omvattende een of meer alkalimetalen, waarbij: (a) ten minste een van de alkalimetalen kalium, 10 rubidium of cesium of een mengsel daarvan is; en/of (b) ten minste een van de katalysatoren voorts een overgangsmetaal, een overgangsmetaalsulfide en/of bartoniet omvat.

15 Bij andere uitvoeringsvormen kunnen kenmerken van bepaalde uitvoeringsvormen van de uitvinding worden gecombineerd met kenmerken van andere uitvoeringsvormen van de uitvinding. Er kunnen bijvoorbeeld kenmerken van een uitvoeringsvorm worden gecombineerd met kenmerken van elk van de andere uitvoeringsvormen.

20 Bij andere uitvoeringsvormen kunnen er ruwe producten verkregen worden volgens elk van de in dit octrooischrift beschreven werkwijzen en systemen.

Bij andere uitvoeringsvormen kunnen er aan bepaalde in dit octrooischrift beschreven uitvoeringsvormen extra 25 kenmerken worden toegevoegd.

KORTE BESCHRIJVING VAN DE TEKENINGEN

De vakman zullen de voordelen van de onderhavige uitvinding duidelijk worden aan de hand van de volgende gedetailleerde beschrijving en onder verwijzing naar de 30 begeleidende tekeningen, waarbij:

FIG. 1 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van een contactstelsel voor het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van de ruwe voeding

met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen.

5 FIG. 2 schematisch een andere uitvoeringsvorm laat zien van een contactstelsel voor het in aanwezigheid van een of meer katalysatoren in contact brengen van de ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat een totaalproduct wordt verkregen.

10 FIG. 3 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van een scheidingszone die is gecombineerd met een contactstelsel.

FIG. 4 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van een mengzone die is gecombineerd met een contactstelsel.

FIG. 5 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van een scheidingszone, een contactstelsel en een mengzone.

15 FIG. 6 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van meerdere contactsystemen.

FIG. 7 schematisch een uitvoeringsvorm laat zien van een meetstelsel voor het meten van het ionisch geleidingsvermogen.

20 FIG. 8 een tabel is van de eigenschappen van de ruwe voeding en van de eigenschappen van de ruwe producten zoals verkregen bij uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe voeding met de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator.

25 FIG. 9 een tabel is van de samenstelling van de ruwe voeding en van de samenstelling van koolwaterstoffen die niet gecondenseerd kunnen worden, verkregen bij uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe voeding met de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator.

30 FIG. 10 een tabel is van de eigenschappen en de samenstelling van ruwe producten verkregen bij uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe

voeding met de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator.

5 FIG. 11 een grafische weergave is van de curve die wordt verkregen door de 10-logaritme van de ionenstroom van gassen die worden afgegeven door een uit anorganisch zout bestaande katalysator, uit te zetten tegen de temperatuur, zoals bepaald door TAP.

10 FIG. 12 een grafische weergave is van de curve die wordt verkregen door de logaritme van de weerstand van de uit anorganisch zout bestaande katalysatoren en van een anorganisch zout ten opzichte van de weerstand van kaliumcarbonaat, uit te zetten tegen de temperatuur.

15 FIG. 13 een grafische weergave is van de curve die wordt verkregen door de logaritme van de weerstand van een $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3$ -katalysator ten opzichte van de weerstand van het kaliumcarbonaat, uit te zetten tegen de temperatuur.

20 FIG. 14 een grafische weergave is die wordt verkregen door het gewichtspercentage cokes, vloeibare koolwaterstoffen en gas uit te zetten tegen verschillende bronnen van waterstof, bereid bij uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

25 FIG. 15 een grafische weergave is die wordt verkregen door het gewichtspercentage uit te zetten tegen het aantal koolstofatomen van ruwe producten die zijn bereid bij uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

30 FIG. 16 een tabel is van bestanddelen bereid door uitvoeringsvormen van het in contact brengen van de ruwe voeding met uit anorganisch zout bestaande katalysatoren, een metaalzout of siliciumcarbide.

1027780

Hoewel er verschillende modificaties en andere vormen van de uitvinding mogelijk zijn, worden bepaalde vormen ervan bij wijze van voorbeeld weergegeven door de tekeningen en zullen deze in dit octrooischrift
5 gedetailleerd beschreven worden. De tekeningen hoeven niet op schaal te zijn. Het dient duidelijk te zijn dat de tekeningen en de erbij weergegeven gedetailleerde beschrijving niet zijn bedoeld om de uitvinding te beperken tot de bepaalde vorm die geopenbaard wordt, maar
10 dat het daarentegen de bedoeling is om alle modificaties overeenkomstige vormen en andere mogelijkheden te beslaan die zich binnen de geest en het kader van de onderhavige uitvinding bevinden.

GEDETAILLEERDE BESCHRIJVING VAN DE UITVINDING

15 In dit octrooischrift worden bepaalde uitvoeringsvormen van de uitvinding meer gedetailleerd beschreven. De in dit octrooischrift gebruikte termen hebben de volgende betekenis.

20 "Alkalimetaal of alkalimetalen" staat voor een of meer metalen uit groep 1 van het Periodiek Systeem, een of meer verbindingen van een of meer metalen uit groep 1 van het Periodiek systeem, of een mengsel daarvan.

25 "Aardalkalimetaal of aardalkalimetalen" staat voor een of meer metalen uit groep 2 van het Periodiek Systeem, een of meer verbindingen van een of meer metalen uit groep 2 van het Periodiek Systeem, of een mengsel daarvan.

"AMU" staat voor atomaire massa-eenheid.

30 "ASTM" staat voor American Standard Testing and Materials.

"C₅-asfaltenen" staat voor asfaltenen die onoplosbaar zijn in pentaan. Het gehalte aan C₅-asfaltenen wordt bepaald volgens de ASTM-methode D2007.

1027780

Het percentage waterstofatomen en het percentage koolstofatomen van de ruwe voeding, het ruwe product, de nafta, de petroleum, de diesel en de VGO worden bepaald volgens de ASTM-methode D5291.

5 "API-dichtheid" staat voor de API-dichtheid bij 15,5 °C. De API-dichtheid wordt bepaald volgens de ASTM-methode D6822.

"Bitumen" staat voor één soort ruwe stof, bereid en/of gedestilleerd uit een koolwaterstofformatie.

10 Tenzij anders vermeld worden kooktrajecten van de ruwe voeding en/of het totaalproduct bepaald volgens de ASTM-methode D5307. Het gehalte aan koolwaterstofbestanddelen, bijvoorbeeld aan paraffinen, isoparaffinen, olefinen, naftenen en aromaten, van nafta wordt bepaald
15 volgens de ASTM-methode D6730. Het gehalte aan aromaten van diesel en VGO wordt bepaald volgens de IP-methode 368/90. Het gehalte aan aromaten van petroleum wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5186.

"Brønsted-Lowry-zuur" staat voor een moleculaire
20 eenheid die een proton kan afgeven aan een andere moleculaire eenheid.

"Brønsted-Lowry-base" staat voor een moleculaire eenheid die een proton kan opnemen van een andere moleculaire eenheid. Voorbeelden van Brønsted-Lowry-basen
25 zijn onder andere hydroxide (OH^-), water (H_2O), carboxylaat (RCO_2^-), halogenide (Br^- , Cl^- , F^- , I^-), bisulfaat (HSO_4^-) en sulfaat (SO_4^{2-}).

"Aantal koolstofatomen" staat voor het totaal aantal koolstofatomen in een molecuul.

30 "Cokes" staat voor vaste stoffen die koolstofbevattende vaste stoffen bevatten die onder procesomstandigheden niet verdampen. Het gehalte aan cokes wordt bepaald aan de hand van de massabalans. Het gewicht

van de cokes is het totale gewicht van de vaste stof minus het totale gewicht van de erbij gebrachte katalysatoren.

5 "Gehalte" staat voor het gewicht van een bestanddeel in een substraat (bijvoorbeeld een ruwe voeding, een totaal product of een ruw product) uitgedrukt als de gewichtsfractie of het gewichtspercentage, betrokken op het totale gewicht van het substraat. "Wtppm" staat voor delen per miljoen betrokken op het gewicht.

10 "Diesel" staat voor koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 260 °C en 343 °C (500-650 °F). Het gehalte aan diesel wordt bepaald volgens de ASTM-methode D2887.

15 "Destillaat" staat voor koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 343 °C (400-650 °F). Het gehalte aan destillaat wordt bepaald volgens de ASTM-methode D2887. Het destillaat kan petroleum en diesel bevatten.

20 "DSC" staat voor differentiële scannende calorimetrie.

"Vriespunt" staat voor de temperatuur waarbij er in een vloeistof kristallijne deeltjes beginnen te ontstaan. Het vriespunt wordt bepaald volgens ASTM D2386.

25 "GC/MS" staat voor gaschromatografie gecombineerd met massaspectrometrie.

"Harde base" staat voor anionen zoals door Pearson beschreven in *Journal of American Chemical Society*, 1963, 85, blz. 3533.

30 "H/C" staat voor de gewichtsverhouding van de waterstofatomen ten opzichte van de koolstofatomen. H/C wordt bepaald aan de hand van de waarden die worden gemeten bij het bepalen van het gewichtspercentage

1027780

waterstof en het gewichtspercentage koolstof volgens de ASTM-methode D5291.

5 "Heteroatomen" staan voor zuurstof, stikstof en/of zwavel, opgenomen in de molecuulstructuur van een koolwaterstof. Het gehalte aan heteroatomen wordt bepaald volgens de ASTM-methoden E385 voor zuurstof, D5762 voor stikstof en D4294 voor zwavel.

10 "Bron van waterstof" staat voor waterstof en/of een verbinding en/of verbindingen die in aanwezigheid van een ruwe voeding en de katalysator reageren en daarbij voorzien in waterstof voor een of meer van de verbindingen van de ruwe voeding. Een bron van waterstof kan onder andere bestaan uit, maar is niet beperkt tot, koolwaterstoffen (bijvoorbeeld C₁- tot C₆-koolwater-
15 stoffen zoals methaan, ethaan, propaan, butaan, pentaan, nafta), water of een mengsel daarvan. Om de netto hoeveelheid waterstof vast te stellen die wordt afgegeven aan een of meer verbindingen van de ruwe voeding, wordt een massabalans opgemaakt.

20 "Anorganisch zout" staat voor een verbinding die bestaat uit een metaalkation en een anion.

"IP" staat voor the Institute of Petroleum, tegenwoordig het Institute of London, Verenigd Koninkrijk.

25 "Isoparaffinen" staat voor verzadigde koolwaterstoffen met een vertakte keten.

"Petroleum" staat voor koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 260 °C (400-500 °F). Het gehalte aan petroleum wordt gemeten volgens
30 de ASTM-methode D2887.

"Lewis-zuur" staat voor een verbinding of een stof die een of meer elektronen kan opnemen van een andere verbinding.

"Lewis-base" staat voor een verbinding en/of een stof die een of meer elektronen kan afgeven aan een andere verbinding.

5 "Lichte koolwaterstoffen" staat voor koolwaterstoffen met een aantal koolstofatomen in het gebied van 1 tot 6.

10 "Vloeibaar mengsel" staat voor een samenstelling die een of meer verbindingen bevat die bij standaardtemperatuur en druk (25 °C, 0,101 MPa, hieronder aangeduid als "STP") vloeibaar zijn, of voor een samenstelling die een combinatie bevat van een of meer verbindingen die bij STP vloeibaar zijn, en een of meer verbindingen die bij STP vast zijn.

15 "Micro-koolstofresidu ("MCR") staat voor de hoeveelheid van het koolstofresidu dat na verdampen en na pyrolyse van een stof overblijft. Het MCR-gehalte wordt bepaald volgens de ASTM-methode D4530.

20 "Nafta" staat voor koolwaterstofbestanddelen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 38 °C en 204 °C (100-400 °F). Het naftagehalte wordt bepaald volgens de ASTM-methode D2887.

"Ni/V/Fe" staat voor nikkel, vanadium, ijzer of een combinatie daarvan.

25 "Ni/V/Fe-gehalte" staat voor het gehalte aan Ni/V/Fe van een substraat. Het Ni/V/Fe-gehalte wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5863.

"Nm³/m³" staat voor normale kubieke meters gas per kubieke meter ruwe voeding.

30 "Niet-zuur" staat voor eigenschappen van een Lewis-base en/of Brønsted-Lowry-base.

"Niet-condenseerbaar gas" staat voor bestanddelen en/of voor een mengsel van bestanddelen die bij

standaardtemperatuur en druk (25 °C, 0,101 MPa, hieronder aangeduid als "STP") gasvormig zijn.

"n-Paraffinen" staat voor normale verzadigde koolwaterstoffen (met een rechte keten).

5 "Octaangetal" staat voor een berekende numerieke weergave van de klopvastheidseigenschappen van een motorbrandstof, vergeleken met een standaard referentie-brandstof. Het berekende octaangetal van nafta wordt bepaald volgens de ASTM-methode D6730.

10 "Olefinen" staat voor verbindingen met niet-aromatische dubbele koolstof-koolstofbindingen. Tot de soorten olefinen behoren, maar dit is geen beperkende lijst, cis-olefinen, trans-olefinen, eindstandige olefinen, inwendige olefinen, vertakte olefinen en
15 lineaire olefinen.

"Periodiek Systeem" staat voor het Periodiek Systeem zoals beschreven door de International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), november 2003.

"Polyaromatische verbindingen" staat voor
20 verbindingen met twee of meer aromatisch ringen. Tot de voorbeelden van de polyaromatische verbindingen behoren, maar dit is geen beperkende lijst, indeen, naftaleen, antraceen, fenantreen, benzothiofeen en dibenzothiofeen.

"Residu" staat voor bestanddelen met een kooktraject
25 bij 0,101 MPa, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, van hoger dan 538 °C (1000 °F).

"Halfvloeibaar" staat voor een fase van een stof die eigenschappen van de vloeistoffase van de stof en eigenschappen van de vaste fase van de stof heeft. Tot de
30 voorbeelden van halfvloeibare uit anorganisch zout bestaande katalysatoren behoren suspensies en/of fasen die de consistentie bezitten van bijvoorbeeld toffees, deeg of tandpasta.

"SCFB" staat voor standaard kubieke voet gas per vat ruwe voeding.

5 "Superbase" staat voor een stof die koolwaterstoffen zoals paraffinen en olefinen, onder reactieomstandigheden van protonen kan ontdoen.

"TAN" staat voor een totaal zuurgetal uitgedrukt als het aantal milligram ("mg") KOH per gram ("g") monster. De TAN wordt bepaald volgens de ASTM-methode D664.

10 "TAP" staat voor temporal-analysis-of-products.
"TMS" staat voor overgangsmetaalsulfide.

"VGO" staat voor bestanddelen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 343 °C en 538 °C (650-1000 °F). Het VGO-gehalte wordt bepaald volgens de ASTM-methode D2887.

15 Het dient in samenhang met deze aanvraag duidelijk te zijn dat als een verkregen waarde voor een eigenschap van de geteste samenstelling zich buiten de grenzen van de testwerkwijze bevindt, de testwerkwijze opnieuw geijkt kan worden voor het bepalen van een dergelijke eigenschap. Het dient duidelijk te zijn dat er andere
20 gestandaardiseerde testwerkwijzen gebruikt kunnen worden waarvan wordt aangenomen dat zij overeenkomen met de testwerkwijzen waarnaar verwezen wordt.

Ruwe oliën kunnen geproduceerd worden en/of gedestilleerd worden uit koolwaterstofbevattende
25 formaties en vervolgens gestabiliseerd worden. Ruwe oliën zijn over het algemeen vast, halfvast en/of vloeibaar. Tot de ruwe oliën kan ruwe aardolie behoren. Het stabiliseren kan onder andere bestaan uit, maar is niet beperkt tot, het verwijderen van niet-condenseerbare
30 gassen, water, zouten of combinaties daarvan uit de ruwe olie, zodat een gestabiliseerde ruwe olie gevormd wordt. Een dergelijke stabilisatie kan vaak plaatsvinden bij, of

in de buurt van, de plaats van de productie en/of het destilleren.

5 Gestabiliseerde ruwe oliën zijn in het algemeen niet gedestilleerd en/of niet gefractioneerd gedestilleerd in een behandelingsinstallatie voor het bereiden van meerdere bestanddelen met een specifiek kooktraject (bijvoorbeeld nafta, destillaten, VGO en/of smeeroïën). Tot het destilleren behoren, maar dit is geen beperkende lijst, werkwijzen voor het destilleren bij atmosferische
10 druk en/of werkwijzen voor vacuümdestilleren. Tot de niet-gedestilleerde en/of niet door fractioneren gestabiliseerde ruwe oliën kunnen hoeveelheden van ten minste 0,5 gram per gram ruwe oliën behoren van bestanddelen met een aantal koolstofatomen groter dan 4.
15 Tot de voorbeelden van gestabiliseerde ruwe oliën behoren volledige ruwe oliën, van vluchtige bestanddelen ontdane ruwe oliën, van zout ontdane ruwe oliën, van zout en vluchtige bestanddelen ontdane ruwe oliën of een combinatie daarvan. "Van vluchtige bestanddelen ontdaan"
20 staat voor een ruwe olie die zodanig is behandeld dat ten minste enkele van de bestanddelen met een kookpunt bij 0,101 MPa van lager dan 35 °C, verwijderd zijn. In het algemeen bevatten van vluchtige bestanddelen ontdane ruwe oliën een gehalte van ten hoogste 0,1 gram, ten hoogste
25 0,05 gram of ten hoogste 0,02 gram van dergelijke bestanddelen per gram van de van vluchtige bestanddelen ontdane ruwe oliën.

Enkele gestabiliseerde ruwe oliën hebben eigenschappen die het mogelijk maken dat de gestabiliseerde
30 ruwe olie met behulp van transportmiddelen (bijvoorbeeld pijpleidingen, vrachtwagens of schepen) naar gebruikelijke behandelingsinstallaties wordt getransporteerd. Andere ruwe oliën hebben een of meer

minder geschikte eigenschappen waardoor zij minder goed bruikbaar zijn. Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen onaanvaardbaar zijn voor een bepaald transportmiddel en/of voor een behandelingsinstallatie, waardoor de
5 minder goed bruikbare ruwe olie een lagere economische waarde krijgt. De economische waarde kan zodanig zijn dat een reservoir dat de minder goed bruikbare ruwe olie bevat, beschouwd wordt als te duur voor het produceren, transporteren en/of behandelen.

10 Tot de eigenschappen van minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen behoren, maar dit is geen beperkende lijst:
a) een TAN van ten minste 0,5; b) een viscositeit van ten minste 0,2 PA.s; c) een API-dichtheid van ten hoogste 19;
d) een totaal Ni/V/Fe-gehalte van ten minste 0,00005 gram
15 of van ten minste 0,0001 gram Ni/V/Fe per gram ruwe olie;
e) een totaal gehalte aan heteroatomen van ten minste 0,005 gram heteroatomen per gram ruwe olie; f) een gehalte aan residu van ten minste 0,01 gram residu per gram ruwe olie; g) een gehalte aan asfaltenen van ten
20 minste 0,04 gram asfaltenen per gram ruwe olie; h) een MCR-gehalte van ten minste 0,02 gram MCR per gram ruwe olie; of i) een combinatie daarvan. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën per gram minder goed bruikbare ruwe olie ten minste 0,2 gram residu, ten minste 0,3 gram residu, ten minste 0,5 gram residu of ten minste 0,9 gram residu bevatten. Bij
25 bepaalde uitvoeringsvormen bevat de minder goed bruikbare ruwe olie 0,2-0,99 gram, 0,3-0,9 gram of 0,4-0,7 gram residu per gram minder goed bruikbare ruwe olie. Bij
30 bepaalde uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën, per gram minder goed bruikbare ruwe olie, een zwavelgehalte hebben van ten minste 0,001 gram, ten

minste 0,005 gram, ten minste 0,01 gram of ten minste 0,02 gram.

5 Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen een mengsel van koolwaterstoffen bevatten met een gebied van kookpunten. Minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen per gram minder goed bruikbare ruwe olie: ten minste 0,001 gram, ten minste 0,005 gram of ten minste 0,01 gram koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 200 °C en 300 °C; ten minste 0,001 gram, ten
10 minste 0,005 gram of ten minste 0,01 gram koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C; en ten minste 0,001 gram, ten minste 0,005 gram of ten minste 0,01 gram koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C
15 en 700 °C, of een combinatie daarvan.

Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën naast de hoger kokende bestanddelen, per gram minder goed bruikbare ruwe olie ten minste 0,001 gram, ten minste 0,005 gram of ten minste 0,01 gram
20 koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject bij 0,101 MPa tot ten hoogste 200 °C. In het algemeen bevat de minder goed bruikbare ruwe olie per gram minder goed bruikbare ruwe olie een gehalte aan dergelijke koolwaterstoffen van ten hoogste 0,2 gram of ten hoogste
25 0,1 gram.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën per gram minder goed bruikbare ruwe olie tot 0,9 gram, of tot 0,99 gram, koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject vanaf ten minste 300 °C. Bij
30 bepaalde uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën per gram minder goed bruikbare ruwe olie ook ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevatten met een

kooktraject vanaf ten minste 650 °C. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kunnen minder goed bruikbare ruwe oliën, per gram minder goed bruikbare ruwe olie, tot 0,9 gram of tot 0,99 gram, koolwaterstoffen bevatten met een kooktraject tussen 300 °C en 1000 °C.

Tot de voorbeelden van minder goed bruikbare ruwe oliën die volgens de in dit octrooischrift beschreven werkwijzen behandeld kunnen worden, behoren, maar dit is geen beperkende lijst, ruwe oliën uit de volgende landen en gebieden van die landen: het Canadese Alberta, het Venezolaanse Orinoco, het Amerikaanse Zuid-Californië en de Amerikaanse noordhelling van Alaska, de baai van Mexico van Campeche, het Argentijnse San Jorge bekken, de Braziliaanse Santos en Campos bekkens, de Chinese Bohai golf, het Chinese Karamay, het Irakese Zagros, de Kazachstaanse Kaspische zee, het buitengaats gebied van Nigeria, de Noordzee van het Verenigd Koninkrijk, het noordwesten van Madagaskar, Oman en het Nederlandse Schoonebeek.

Door de behandeling van de minder goed bruikbare ruwe oliën kunnen de eigenschappen van de minder goed bruikbare ruwe oliën zodanig verbeterd worden dat de ruwe oliën aanvaardbaar zijn voor transport en/of behandelen. Een ruwe olie en/of een minder goed bruikbare ruwe olie die behandeld dient te worden, kan worden aangeduid als een "ruwe voeding". De ruwe voeding kan op de in dit octrooischrift beschreven wijze van vluchtige bestanddelen worden ontdaan. Het ruwe product dat wordt verkregen door de ruwe voeding volgens de in dit octrooischrift beschreven werkwijze te behandelen, is geschikt om getransporteerd en/of geraffineerd te worden. De eigenschappen van het ruwe product bevinden zich dichterbij de overeenkomstige eigenschappen van de

doorsnee ruwe olie uit West-Texas dan de eigenschappen van de ruwe voeding, of bevinden zich dichterbij de overeenkomstige eigenschappen van ruwe Brent-olie dan de eigenschappen van de ruwe voeding, en hebben derhalve een
5 economische waarde die vergroot is ten opzichte van de economische waarde van de ruwe voeding. Een dergelijk ruw product hoeft voor het raffineren minder of in het geheel niet voorbehandeld te worden, waardoor het rendement van het raffineren vergroot wordt. Het voorbehandelen kan
10 onder andere bestaan uit van zwavel ontdoen, van metalen ontdoen en/of destillatie bij atmosferische druk, waarbij onzuiverheden uit het ruwe product worden verwijderd.

In dit octrooischrift worden werkwijzen beschreven voor het volgens de uitvindingen in contact brengen met
15 een ruwe voeding. Bovendien worden er uitvoeringsvormen beschreven voor het bereiden van producten met verschillende concentraties nafta, petroleum, diesel en/of VGO, welke producten over het algemeen niet bij gebruikelijke werkwijzen worden bereid.

20 De ruwe voeding kan in aanwezigheid van een of meer van de katalysatoren in een contactzone en/of in een combinatie van twee of meer contactzones in contact gebracht worden met een bron van waterstof.

Bij enkele uitvoeringsvormen wordt de bron van
25 waterstof in situ gevormd. Het in situ vormen van de bron van waterstof kan onder andere bestaan uit het bij temperaturen in het gebied van 200-500 °C of van 300-400 °C laten reageren van ten minste een gedeelte van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande
30 katalysator, zodat er waterstof en/of lichte koolwaterstoffen worden gevormd. Bij het in situ generen kan de reactie betrokken zijn van ten minste een gedeelte van de

uit anorganisch zout bestaande katalysator die bijvoorbeeld onder andere bestaat uit alkalimetaalformiaat.

5 Het totaalproduct bevat over het algemeen gas, damp, vloeistoffen of een mengsel daarvan die gevormd zijn tijdens het in contact brengen. Het totaalproduct bestaat onder andere uit het ruwe product dat een vloeibaar mengsel is bij STP, en, in enkele gevallen, uit koolwaterstoffen die bij STP niet gecondenseerd kunnen worden. Bij enkele uitvoeringsvormen kan het totaal-
10 product en/of het ruwe product vaste stoffen bevatten (zoals anorganische vaste stoffen en/of cokes). Bij bepaalde uitvoeringsvormen kunnen de vaste stoffen tijdens het in contact brengen meegevoerd worden met de vloeistof en/of de damp.

15 Een contactzone bestaat in het algemeen onder andere uit een reactor, een gedeelte van een reactor, meerdere gedeeltes van een reactor of meerdere reactoren. Tot de voorbeelden van reactoren die gebruikt kunnen worden om een ruwe voeding in aanwezigheid van een katalysator in
20 contact te brengen met een bron van waterstof, behoren reactoren met een gestapeld bed, reactoren met een vast bed, continu geroerde tankreactoren (CSTR-reactoren), spuitreactoren, propstroomreactoren en vloeistof/vloeistofcontactinrichtingen. Tot de voorbeelden van CSTR-
25 reactoren behoren reactoren met een gefluidiseerd bed en reactoren met een borrelbed.

Tot de contactomstandigheden behoren in het algemeen de temperatuur, de druk, de stroming van de ruwe voeding, de stroming van het totaalproduct, de verblijftijd, de
30 stroming van de bron van waterstof en combinaties daarvan. De contactomstandigheden kunnen zodanig geregeld worden dat er een ruw product wordt verkregen met bepaalde eigenschappen.

De contacttemperaturen kunnen variëren in het gebied van 200-800 °C, 300-700 °C of 400-600 °C. Bij uitvoeringsvormen waarbij de bron van waterstof wordt toegevoerd als een gas (bijvoorbeeld waterstofgas, methaan of ethaan), bevindt de verhouding van het gas ten opzichte van de ruwe voeding zich over het algemeen in het gebied van 1-16.100 Nm³/m³, 2-8000 Nm³/m³, 3-4000 Nm³/m³ of 5-300 Nm³/m³. Het in contact brengen vindt in het algemeen plaats bij een druk in het gebied van 0,1-20 MPa, 1-16 MPa, 2-10 MPa of 4-8 MPa. Bij enkele uitvoeringsvormen waarbij stoom wordt toegevoegd, bevindt de verhouding van stoom ten opzichte van ruwe voeding zich in het gebied van 0,01-3 kilogram, 0,03-2,5 kilogram of 0,1-1 kilogram stoom per kilogram ruwe voeding. De stroomsnelheid van de ruwe voeding kan voldoende zijn om het volume van de ruwe voeding in de contactzone te houden op ten minste 10%, ten minste 50% of ten minste 90% van het totale volume van de contactzone. In het algemeen is het volume van de ruwe voeding in de contactzone 40%, 60% of 80% van het totale volume van de contactzone. Bij enkele uitvoeringsvormen kan het in contact brengen plaatsvinden in aanwezigheid van extra gas, bijvoorbeeld argon, stikstof, methaan, ethaan, propanen, butanen, propenen, butenen of een combinatie daarvan.

FIG. 1 is een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van het contactsysteem 100 dat wordt gebruikt om het totaalproduct als een damp te bereiden. De ruwe voeding verlaat de toevoer 101 voor ruwe voeding en komt via leiding 104 de contactzone 102 binnen. De hoeveelheid katalysator die in de contactzone wordt gebruikt, kan variëren van 1-100 gram, 2-80 gram, 3-70 gram of 4-60 gram, per 100 gram ruwe voeding in de contactzone. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan er een

verduunningsmiddel aan de ruwe voeding worden toegevoegd om de viscositeit van de ruwe voeding te verlagen. Bij enkele uitvoeringsvormen komt de ruwe voeding via leiding 104 een bodemgedeelte van de contactzone 102 binnen. Bij
5 bepaalde uitvoeringsvormen kan de ruwe voeding voor en/of tijdens het brengen van de ruwe voeding in de contactzone 102, verwarmd worden tot een temperatuur van ten minste 100 °C of ten minste 300 °C. In het algemeen kan de ruwe voeding worden verwarmd tot een temperatuur in het gebied
10 van 100-500 °C of 200-400 °C.

Bij enkele uitvoeringsvormen wordt de katalysator samengebracht met de ruwe voeding en overgebracht naar de contactzone 102. Het ruwe voeding/katalysatormengsel kan voordat het in de contactzone 102 wordt gebracht, worden
15 verwarmd tot een temperatuur van ten minste 100 °C of ten minste 300 °C. In het algemeen kan de ruwe voeding worden verwarmd tot een temperatuur in het gebied van 200-500 °C of 300-400 °C. Bij enkele uitvoeringsvormen is het ruwe voeding/katalysatormengsel een suspensie. Bij bepaalde
20 uitvoeringsvormen kan de TAN van de ruwe voeding verlaagd worden voordat de ruwe voeding wordt toegevoerd aan de contactzone. Als het ruwe voeding/katalysatormengsel bijvoorbeeld wordt verwarmd tot een temperatuur in het gebied van 100-400 °C of 200-300°C, kunnen er bijvoor-
25 beeld alkalizouten van zure bestanddelen in de ruwe voeding gevormd worden. Door de vorming van deze alkalizouten kunnen er enkele zure bestanddelen uit de ruwe voeding verwijderd worden, zodat de TAN van de ruwe voeding verlaagd wordt.

30 Bij enkele uitvoeringsvormen wordt de ruwe voeding continu toegevoerd aan de contactzone 102. Het mengen in de contactzone 102 kan voldoende zijn om te voorkomen dat

1027780

de katalysator zich afscheidt van het ruwe voeding/
katalysatormengsel. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan
ten minste een gedeelte van de katalysator uit de
contactzone 102 verwijderd worden, en bij enkele
5 uitvoeringsvormen wordt een dergelijke katalysator
geregenereerd en opnieuw gebruikt. Bij bepaalde
uitvoeringsvormen kan er tijdens de reactie van de
werkwijze verse katalysator aan de contactzone 102 worden
toegevoerd.

10 Bij enkele uitvoeringsvormen wordt de ruwe voeding
en/of een mengsel van de ruwe voeding en de uit
anorganisch zout bestaande katalysator als een emulsie in
de contactzone gebracht. De emulsie kan worden bereid
door het samenbrengen van een mengsel van een uit
15 anorganisch zout bestaande katalysator en water, en een
mengsel van ruwe voeding en oppervlakteactieve stof. Bij
enkele uitvoeringsvormen wordt er een stabilisator
toegevoegd aan de emulsie. De emulsie kan gedurende ten
minste 2 dagen, ten minste 4 dagen of ten minste 7 dagen
20 stabiel blijven. In het algemeen kan de emulsie gedurende
30 dagen, gedurende 10 dagen, gedurende 5 dagen of
gedurende 3 dagen stabiel blijven. Tot de oppervlakte
actieve stoffen behoren, maar dit is geen beperkende
lijst, organische polycarbonzuren (Tenax 2010;
25 MeadWestvaco Specialty Product Group; Charleston, South
Carolina, U.S.A), C_{21} -dicarbonzuurvetzuur (DIACID 1550;
MeadWestvaco Specialty Product Group), petroleum-
sulfonaten (Hostapur SAS 30; Clariant Corporation,
Charlotte, North Carolina, U.S.A), Tergital NP-40
30 Surfactant (Union Carbide; Danbury, Connecticut, U.S.A)
of mengsels daarvan. Tot de stabilisatoren behoren, maar
dit is geen beperkende lijst, diethyleenamine (Aldrich
Chemical Co.; Milwaukee, Wisconsin, U.S.A.) en/of

monoethanolamine (J.T. Baker; Phillipsburg, New Jersey, U.S.A.).

De terugvoerleiding 106 kan zorgen voor een koppeling tussen de leiding 108 en de leiding 104. Bij enkele uitvoeringsvormen kan de terugvoerleiding 106 direct uitkomen in de contactzone 102 en/of direct uit de contactzone 102 komen. De terugvoerleiding 106 kan een stromingsregelingsklep 110 bevatten. De stromingsregelingsklep 110 kan het mogelijk dat ten minste een gedeelte van de stof in leiding 108 wordt teruggevoerd naar leiding 104 en/of naar de contactzone 102. Bij enkele uitvoeringsvormen kan er een condenseereenheid worden aangebracht in leiding 108, zodat ten minste een gedeelte van de stof gecondenseerd kan worden en teruggevoerd kan worden naar de contactzone 102. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de terugvoerleiding 106 een terugvoerleiding voor gas zijn. De stromingsregelingskleppen 110 en 110' kunnen gebruikt worden om de stroming naar en vanaf de contactzone 102 zodanig te regelen dat er in de contactzone een constant volume vloeistof gehandhaafd wordt. Bij enkele uitvoeringsvormen kan er een in hoofdzaak gekozen gebied van het volume van de vloeistof in de contactzone 102 gehandhaafd worden. Het volume van de voeding in de contactzone 102 kan met behulp van standaardmeetinstrumenten in de gaten gehouden worden. De gasinlaatopening 112 kan gebruikt worden voor het aan de ruwe voeding toevoegen van de bron van waterstof en/of van extra gassen als de ruwe voeding de contactzone 102 binnenkomt. Bij enkele uitvoeringsvormen kan de inlaatopening 114 voor stoom gebruikt worden om stoom in de contactzone 102 te brengen. Bij bepaalde uitvoeringsvormen wordt er door middel van de

inlaatopening 114 voor stoom, een waterige stroom in de contactzone 112 gebracht.

5 Bij enkele uitvoeringsvormen wordt ten minste een gedeelte van het totaalproduct bereid als stoom die uit de contactzone 102 komt. Bij bepaalde uitvoeringsvormen wordt het totaalproduct bereid als damp en/of als een damp die kleine hoeveelheden vloeistoffen en vaste stoffen bevat die afkomstig zijn van de top van de contactzone 102. De damp wordt via leiding 108 naar de
10 scheidingszone 116 getransporteerd. De verhouding van de bron van waterstof ten opzichte van de ruwe voeding in de contactzone 102 en/of de druk in de contactzone kunnen worden veranderd door het regelen van de hoeveelheid dampfase en/of vloeibare fase die wordt geproduceerd
15 vanaf de top van de contactzone 102. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de damp die wordt geproduceerd vanaf de top van de contactzone 102, ten minste 0,5 gram, ten minste 0,8 gram, ten minste 0,9 gram of ten minste 0,97 gram ruw product per gram ruwe voeding. Bij bepaalde
20 uitvoeringsvormen bevat de damp die wordt geproduceerd vanaf de top van de contactzone 102, 0,8-0,99 gram of 0,9-0,98 gram ruw product per gram ruwe voeding.

25 Gebruikte katalysator en/of vaste stoffen kunnen in de contactzone 102 achterblijven als nevenproducten van het contactproces. De vaste stoffen en/of de gebruikte katalysator kunnen overgebleven ruwe voeding en/of cokes bevatten.

30 In de scheidingseenheid 116 wordt de damp afgekoeld en met behulp van standaard scheidingstechnieken gescheiden, zodat het ruwe product en gassen gevormd worden. Het ruwe product verlaat de scheidingseenheid 116 en komt via leiding 118 de ontvanger 119 voor ruw product binnen. Het verkregen ruwe product kan geschikt zijn voor

transport en/of behandeling. De ontvanger 119 voor ruw product kan een of meer pijpleidingen, een of meer opslageenheden, een of meer transportvaten of een combinatie daarvan bevatten. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt het afgescheiden gas (bijvoorbeeld waterstof, koolstofmonoxide, koolstofdioxide, waterstofsulfide of methaan) naar andere verwerkingseenheden getransporteerd (bijvoorbeeld voor gebruik in een brandstofcel of in een installatie voor het winnen van zwavel) en/of via leiding 120 teruggevoerd naar de contactzone 102. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kunnen meegevoerde vaste stoffen en/of vloeistoffen die zich in het ruwe product bevinden, verwijderd worden door gebruik te maken van standaard fysische scheidingsmethoden (bijvoorbeeld filtreren, centrifugeren of membraanscheiden).

FIG. 2 geeft het contactstelsel 122 weer voor het behandelen van ruwe voeding met een of meer katalysatoren, zodat er een totaalproduct wordt verkregen dat een vloeistof kan zijn of een dat een vloeistof kan zijn die gemengd is met gas of met vaste stof. De ruwe voeding kan via leiding 104 de contactzone 102 binnentreden. Bij enkele uitvoeringsvormen is de ruwe voeding afkomstig van de ruwe voeding van de toevoer voor ruwe voeding. Leiding 104 kan een gasinlaatopening 112 bevatten. Bij enkele uitvoeringsvormen kan de gasinlaatopening 112 direct uitkomen in de contactzone 102. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de inlaatopening 114 voor stoom gebruikt worden om het mogelijk te maken dat er stoom in de contactzone 102 wordt gebracht. De ruwe voeding kan in de contactzone 102 in contact worden gebracht met de katalysator, zodat een totaalproduct wordt verkregen. Bij enkele uitvoeringsvormen maakt de leiding 106 het mogelijk dat ten minste een gedeelte van het totaal-

product wordt teruggevoerd naar de contactzone 102. Een mengsel dat het totaalproduct en/of vaste stof en/of niet-gereageerde ruwe voeding bevat, verlaat de contactzone 102 en komt via leiding 108 de scheidingszone 106 binnen. Bij enkele uitvoeringsvormen kan er een condenseereenheid zijn aangebracht (bijvoorbeeld in leiding 106) die het mogelijk maakt dat ten minste een gedeelte van het mengsel in de leiding gecondenseerd wordt en teruggevoerd wordt naar de contactzone 102 om verder verwerkt te worden. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de terugvoerleiding 106 een terugvoerleiding voor gas zijn. Bij enkele uitvoeringsvormen kan de leiding 108 een filter bevatten voor het verwijderen van deeltjes uit het totaalproduct.

15 In de scheidingszone 124 kan ten minste een gedeelte van het ruwe product worden gescheiden van het totaalproduct en/of van de katalysator. Bij uitvoeringsvormen waarbij het totaalproduct vaste stof bevat, kan de vaste stof van het totaalproduct worden afgescheiden door gebruik te maken van standaardtechnieken voor het afscheiden van vaste stof (bijvoorbeeld centrifugeren, filtreren, afschenken, membraanscheiden). Tot de vaste stof behoort bijvoorbeeld een combinatie van katalysator, afgewerkte katalysator en/of cokes. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt een gedeelte van de gasen van het totaalproduct afgescheiden. Bij enkele uitvoeringsvormen kan ten minste een gedeelte van het totaalproduct en/of van de vaste stoffen teruggevoerd worden naar leiding 104 en/of, bij enkele uitvoeringsvormen, via leiding 126 teruggevoerd worden naar de contactzone 102. Het teruggevoerde gedeelte kan bijvoorbeeld worden samengebracht met de ruwe voeding en naar de contactzone 102 gevoerd worden om verder verwerkt te worden. Het ruwe

product kan via leiding 128 de scheidingszone 124 verlaten. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan het ruwe product worden getransporteerd naar de ontvanginrichting voor ruw product.

5 Bij enkele uitvoeringsvormen kan het totaalproduct en/of het ruwe product ten minste een gedeelte van de katalysator bevatten. Gassen die worden meegevoerd met het totaalproduct, en/of met het ruwe product, kunnen worden afgescheiden door gebruik te maken van standaard
10 gas/vloeistofscheidingstechnieken, bijvoorbeeld sproeien, membraanscheiden en vermindering van de druk. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt het afgescheiden gas naar andere verwerkingseenheden getransporteerd (bijvoorbeeld voor gebruik in een brandstofcel, een installatie voor het
15 winnen van zwavel, andere verwerkingseenheden of een combinatie daarvan) en/of teruggevoerd naar de contactzone.

Bij enkele uitvoeringsvormen vindt het scheiden van ten minste een gedeelte van de ruwe voeding plaats
20 voordat de ruwe voeding de contactzone binnenkomt. FIG. 3 is een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van een scheidingszone die is gecombineerd met een contact-systeem. Het contactstelsel 130 kan het contactstelsel
25 100 en/of het contactstelsel 122 zijn (weergegeven in FIG. 1 en 2). De ruwe voeding komt via leiding 104 de scheidingszone 132 binnen. In de scheidingszone 132 wordt ten minste een gedeelte van de ruwe voeding gescheiden door gebruik te maken van standaard scheidingstechnieken, zodat een afgescheiden ruwe voeding en koolwaterstoffen
30 worden verkregen. De afgescheiden ruwe voeding bevat bij enkele uitvoeringsvormen een mengsel van bestanddelen met een kooktraject vanaf 100 °C, vanaf 120 °C of, bij enkele uitvoeringsvormen, een kooktraject vanaf 200 °C. In het

algemeen bevat de afgescheiden ruwe voeding een mengsel van bestanddelen met een kooktraject tussen 100-1000 °C, 120-900 °C of 200-800 °C. De van de ruwe voeding afgescheiden koolwaterstoffen verlaten de scheidingszone 132 via leiding 134 om getransporteerd te worden naar andere verwerkingseenheden, behandelingsinstallaties, opslaginrichtingen of een combinatie daarvan.

Ten minste een gedeelte van de afgescheiden ruwe voeding verlaat de scheidingszone 132 en komt via leiding 136 het contactstelsel 130 binnen, waarin de ruwe voeding verder verwerkt wordt tot het ruwe product dat het contactstelsel 130 via leiding 138 verlaat.

Bij enkele uitvoeringsvormen wordt het ruwe product dat volgens een in dit octrooischrift beschreven werkwijze uit een ruwe voeding wordt bereid, gemengd met een ruwe olie die gelijk is aan of verschilt van de ruwe voeding. Het ruwe product kan bijvoorbeeld worden samengebracht met een ruwe olie met een andere viscositeit, waardoor er een gemengd product wordt verkregen met een viscositeit die zich bevindt tussen de viscositeit van het ruwe product en de viscositeit van de ruwe olie. Het verkregen gemengde product kan geschikt zijn voor transport en/of behandeling.

FIG. 4 is een schematisch weergave van een uitvoeringsvorm met een combinatie van een mengzone 140 en een contactstelsel 130. Bij bepaalde uitvoeringsvormen verlaat ten minste een gedeelte van het ruwe product het contactstelsel 130 via leiding 138 en komt het de mengzone 140 binnen. In de mengzone 140 wordt ten minste een gedeelte van het ruwe product samengebracht met een of meer processtromen (bijvoorbeeld een stroom koolwaterstof die is bereid bij het scheiden van een of meer ruwe voedingen, of nafta), een ruwe olie, een ruwe

voeding of een mengsel daarvan, zodat een gemengd product wordt verkregen. De processtromen, de ruwe voeding, de ruwe olie of een mengsel daarvan worden direct in de mengzone 140 gebracht of worden via leiding 142 bovenstrooms van de mengzone toegevoerd. In of vlakbij de mengzone 140 kan een mengsysteem zijn aangebracht. Het gemengde product kan aan bepaalde productspecificaties voldoen. Tot de bepaalde productspecificaties behoren, maar dit is geen beperkende lijst, een gebied of een grens van de API-dichtheid, van de TAN, van de viscositeit of een combinatie daarvan. Het gemengde product verlaat de mengzone 140 via leiding 144, waarna het getransporteerd en/of verwerkt wordt.

Bij enkele uitvoeringsvormen wordt er tijdens het contactproces waarbij de katalysator gebruikt wordt, methanol gevormd. Waterstof en koolstofmonoxide kunnen bijvoorbeeld reageren onder vorming van methanol. De gewonnen methanol kan opgeloste zouten bevatten, bijvoorbeeld kaliumhydroxide. De gewonnen methanol kan worden samengebracht met extra ruwe voeding, waarbij een ruwe voeding/methanolmengsel wordt verkregen. Het samenbrengen van methanol met de ruwe voeding heeft vaak een verlaging van de viscositeit van de ruwe voeding ten gevolge. Het verwarmen van het ruwe voeding/methanolmengsel tot ten hoogste 500 °C kan zorgen voor een verlaging van de TAN van de ruwe voeding tot kleiner dan 1.

FIG. 5 is een schematische weergave van een uitvoeringsvorm van een scheidingszone, gecombineerd met een contactstelsel dat is gecombineerd met een mengzone. De ruwe voeding komt door leiding 104 de scheidingszone 132 binnen. De ruwe voeding wordt op de hierboven beschreven wijze gescheiden, waarbij een gescheiden ruwe

voeding wordt verkregen. De gescheiden ruwe voeding komt door leiding 136 het contactstelsysteem 130 binnen. Het ruwe product verlaat het contactstelsysteem 130 en komt door leiding 138 de mengzone 140 binnen. In de mengzone 140 worden andere processtromen en/of andere ruwe oliën die er via leiding 142 worden ingebracht, gecombineerd met het ruwe product, zodat een gemengd product wordt gevormd. Het gemengde product verlaat de mengzone 140 via leiding 144.

FIG. 6 is een schematisch weergave van een meervoudig contactstelsysteem 146. Het contactstelsysteem 100 (weergegeven in FIG. 1) kan zijn aangebracht voor het contactstelsysteem 148. Bij een andere uitvoeringsvorm kunnen de plaatsen van de contactsystemen zijn omgedraaid. Het contactstelsysteem 100 bevat een uit anorganisch zout bestaande katalysator. Het contactstelsysteem 148 kan een of meer katalysatoren bevatten. De katalysator die zich in contactstelsysteem 148 bevindt, kan een extra uit anorganisch zout bestaande katalysator zijn, kan de overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator zijn, kan een in de handel verkrijgbare katalysator zijn of kan een mengsel daarvan zijn. De ruwe voeding komt via leiding 104 het contactstelsysteem 100 binnen en wordt in aanwezigheid van de uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact gebracht met een bron van waterstof, zodat het totaalproduct wordt verkregen. Het totaalproduct bevat waterstof en, bij enkele uitvoeringsvormen, een ruw product. Het totaalproduct kan via leiding 108 het contactstelsysteem 100 verlaten. De waterstof die wordt gevormd door contact van de uit anorganisch zout bestaande katalysator met de ruwe voeding, kan gebruikt worden als bron van waterstof voor het contactstelsysteem 148. Ten minste een gedeelte van de gevormde waterstof

wordt via leiding 150 vanaf het contactstelsel 100 overgebracht naar een contactstelsel 148.

5 Bij een andere uitvoeringsvorm wordt dergelijke gevormde waterstof afgescheiden en/of behandeld en vervolgens via leiding 150 overgebracht naar contactstelsel 148. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan het contactstelsel 148 een gedeelte vormen van het contactstelsel 100, zodat de gevormde waterstof direct van het contactstelsel 100 naar het contactstelsel 148
10 stroomt. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt een stroom damp die door het contactstelsel 100 wordt geproduceerd, direct gemengd met de ruwe voeding die het contactstelsel 148 binnenkomt.

Een tweede ruwe voeding komt via leiding 152 het
15 contactstelsel 148 binnen. In het contactstelsel 148 geeft het contact van de ruwe voeding met ten minste een gedeelte van de gevormde waterstof en de katalysator een product. Het product is bij enkele uitvoeringsvormen het totaalproduct. Het product verlaat contactsystemen 148
20 via leiding 154.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan er op de plaats, of vlakbij de plaats, waarop minder goed bruikbare ruwe voeding geproduceerd wordt, een stelsel zijn aangebracht dat onder andere bestaat uit contactsystemen, contact-
25 zones, scheidingszones en/of mengzones zoals weergegeven in de FIG. 1-6. Na het verwerken door middel van het katalytische stelsel kan de ruwe voeding beschouwd worden als zijnde geschikt voor transport en/of voor gebruik bij een raffinaderijproces.

30 Bij enkele uitvoeringsvormen worden het ruwe product en/of het gemengde product getransporteerd naar een raffinaderij en/of naar een behandelingsinstallatie. Het ruwe product en/of het gemengde product kunnen zodanig

verwerkt worden dat er handelsproducten worden verkregen zoals brandstof voor transportvoertuigen, brandstof voor verwarmen, smeermiddelen of chemicaliën. Het verwerken kan onder andere bestaan uit het destilleren en/of het
5 gefractioneerd destilleren van het ruwe product en/of van het gemengde product, zodat er een of meer destillaatfracties worden verkregen. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen het ruwe product, het gemengde product en/of de een of meer destillaatfracties behandeld worden met
10 waterstof.

Het totaalproduct bevat bij enkele uitvoeringsvormen ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03 gram of ten hoogste 0,01 gram cokes per gram totaalproduct. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat het totaalproduct in
15 hoofdzaak geen cokes (dat wil zeggen er kan geen cokes worden aangetoond). Bij enkele uitvoeringsvormen kan het ruwe product ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03 gram, ten hoogste 0,01 gram, ten hoogste 0,005 gram of ten hoogste 0,003 gram cokes per gram ruw product
20 bevatten. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een gehalte aan cokes in het gebied van hoger dan 0 tot 0,05 gram, 0,00001-0,03 gram, 0,0001-0,01 gram of 0,001-0,005 gram cokes per gram ruw product, of kan er geen cokes worden aangetoond.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe
25 product een MCR-gehalte dat ten hoogste 90%, ten hoogste 80%, ten hoogste 50%, ten hoogste 30% of ten hoogste 10% van het MCR-gehalte van de ruwe voeding bedraagt. Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een
30 verwaarloosbaar MCR-gehalte. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat het ruwe product, per gram ruw product, ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03 gram, ten hoogste 0,01 gram of ten hoogste 0,001 gram MCR. In het algemeen bevat het

ruwe product 0 gram tot 0,04 gram, 0,000001-0,03 gram of 0,00001-0,01 gram MCR per gram ruw product.

5 Bij enkele uitvoeringsvormen bevat het totaalproduct niet-condenseerbaar gas. Tot het niet-condenseerbare gas behoren in het algemeen, maar dit is geen beperkende lijst, koolstofdioxide, ammoniak, waterstofsulfide, waterstof, koolstofmonoxide, methaan, andere koolwaterstoffen die bij STP niet condenseerbaar zijn, of een mengsel daarvan.

10 Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan er in situ, door contact van stoom en lichte koolwaterstoffen met de uit anorganisch zout bestaande katalysator, waterstofgas, koolstofdioxide, koolstofmonoxide of een combinatie daarvan gevormd worden. Onder thermodynamische omstandig-
15 heden is de molaire verhouding van koolstofmonoxide ten opzichte van koolstofdioxide in het algemeen 0,07. De molaire verhouding van het gevormde koolstofmonoxide ten opzichte van het gevormde koolstofdioxide is bij bepaalde uitvoeringsvormen ten minste 0,3, ten minste 0,5 of ten
20 minste 0,7. Bij enkele uitvoeringsvormen bevindt de molaire verhouding van het gevormde koolstofmonoxide ten opzichte van het gevormde koolstofdioxide zich in het gebied van 0,3-1,0, 0,4-0,9 of 0,5-0,8. De mogelijkheid om koolstofmonoxide in situ met voorkeur boven
25 koolstofdioxide te vormen, kan voordelig zijn voor andere processen die in de nabijheid van de werkwijze of bovenstrooms van de werkwijze plaatsvinden. Het gevormde koolstofmonoxide kan bijvoorbeeld gebruikt worden als reductor bij het behandelen van koolwaterstofformaties,
30 of gebruikt worden bij andere werkwijzen, bijvoorbeeld bij syngaswerkwijzen.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan het totaalproduct zoals in dit octrooischrift gevormd, een mengsel bevatten

van verbindingen met een kooktraject tussen -10 °C en 538 °C. Het mengsel kan koolwaterstoffen bevatten met een aantal koolstofatomen in het gebied van 1 tot 4. Het mengsel kan 0,001-0,8 gram, 0,003-0,1 gram of 0,005-0,01 gram C₄-koolwaterstoffen bevatten per gram van een dergelijk mengsel. De C₄-koolwaterstoffen kunnen 0,001-0,8 gram, 0,003-0,1 gram of 0,005-0,01 gram butadieen per gram C₄-koolwaterstoffen bevatten. Bij enkele uitvoeringsvormen worden er isoparaffinen en n-paraffinen geproduceerd in een gewichtsverhouding van isoparaffinen ten opzichte van n-paraffinen van ten hoogste 1,5, ten hoogste 1,4, ten hoogste 1,0, ten hoogste 0,8, ten hoogste 0,3 of ten hoogste 0,1. Bij bepaalde uitvoeringsvormen worden er isoparaffinen en n-paraffinen geproduceerd in een gewichtsverhouding van isoparaffinen ten opzichte van n-paraffinen in het gebied van 0,00001-1,5, 0,0001-1,0 of 0,001-0,1.

Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen het totaalproduct en/of het ruwe product verhoudingen of hoeveelheden van olefinen en/of paraffinen bevatten die over het algemeen niet worden aangetroffen in ruwe oliën die worden geproduceerd of gedestilleerd uit een formatie. Tot de olefinen behoren een mengsel van olefinen met een eindstandige dubbele binding ("alfa-olefinen") en olefinen met inwendige dubbele bindingen. Bij bepaalde uitvoeringsvormen is het gehalte aan olefinen van het ruwe product een factor 2, 10, 50, 100 of ten minste 200 groter dan het gehalte aan olefinen van de ruwe voeding. Bij enkele uitvoeringsvormen is het gehalte aan olefinen van het ruwe product ten hoogste een factor 1000, ten hoogste een factor 500, ten hoogste een factor 300 of ten hoogste een factor 250 groter dan het gehalte aan olefinen van de ruwe voeding.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen hebben de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20-400 °C een gehalte aan olefinen in het gebied van 0,00001-0,1 gram, 0,0001-0,05 gram of 0,01-0,04 per gram koolwaterstoffen met een kooktraject in een gebied van 20-400 °C.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan er ten minste 0,001 gram, ten minste 0,005 gram of ten minste 0,01 gram alfa-olefinen per gram ruw product bereid worden. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat het ruwe product 0,0001-0,5 gram, 0,001-0,2 gram of 0,01-0,1 gram alfa-olefinen per gram ruw product. Bij bepaalde uitvoeringsvormen hebben de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20-400 °C een gehalte aan alfa-olefinen in het gebied van 0,0001-0,08 gram, 0,001-0,05 gram of 0,01-0,04 gram per gram koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20-400 °C.

Bij enkele uitvoeringsvormen hebben de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20-204 °C een gewichtsverhouding van alfa-olefinen ten opzichte van olefinen met een inwendige dubbele binding, van ten minste 0,7, ten minste 0,8, ten minste 0,9, ten minste 1,0, ten minste 1,4 of ten minste 1,5. Bij enkele uitvoeringsvormen hebben de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20-204 °C een gewichtsverhouding van alfa-olefinen ten opzichte van olefinen met een inwendige dubbele binding, in het gebied van 0,7-10, 0,8-5, 0,9-3 of 1-2. De gewichtsverhoudingen van alfa-olefinen ten opzichte van olefinen met een inwendige dubbele binding van de ruwe oliën en van in de handel verkrijgbare producten is in het algemeen ten hoogste 0,5. De mogelijkheid om de geproduceerde hoeveelheid alfa-olefinen te vergroten ten opzichte van de geproduceerde hoeveelheid olefinen met een inwendige dubbele binding,

kan de omzetting van het ruwe product in in de handel verkrijgbare producten vergemakkelijken.

5 Bij enkele uitvoeringsvormen kan het contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof, in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator, koolwaterstoffen geven met een kooktraject tussen 20-204 °C, die onder andere uit lineaire olefinen bestaan. De lineaire olefinen bezitten dubbele bindingen van de cis- en transsoort. De gewichtsverhouding van lineaire
10 olefinen met dubbele bindingen van de transsoort, ten opzichte van lineaire olefinen met dubbele bindingen van de cissoort bedraagt ten hoogste 0,4, ten hoogste 1,0 of ten hoogste 1,4. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevindt de gewichtsverhouding van lineaire olefinen met dubbele
15 bindingen van de transsoort ten opzichte van lineaire olefinen met dubbele bindingen van de cissoort zich in het gebied van 0,001-1,4, 0,01-1,0 of 0,1-0,4.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen hebben koolwaterstoffen met een kooktraject in het gebied van
20 20-204 °C een gehalte aan n-paraffinen van ten minste 0,1 gram, ten minste 0,15 gram, ten minste 0,20 gram of ten minste 0,30 gram per gram koolwaterstoffen met een kooktraject in het gebied van 20-400 °C. Het gehalte aan n-paraffinen per gram koolwaterstoffen van dergelijke
25 koolwaterstoffen kan zich bevinden in het gebied van 0,001-0,9 gram, 0,1-0,8 gram of 0,2-0,5 gram. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen dergelijke koolwaterstoffen een gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen hebben van ten hoogste 1,5, ten hoogste
30 1,4, ten hoogste 1,0, ten hoogste 0,8 of ten hoogste 0,3. Aan de hand van het gehalte aan n-paraffinen van dergelijke koolwaterstoffen kan geschat worden dat het

gehalte aan n-paraffinen van het ruwe product zich bevindt in het gebied van 0,001-0,9 gram, 0,01-0,8 gram of 0,1-0,5 gram per gram ruw product.

5 Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een totaal gehalte aan Ni/V/Fe van ten hoogste 90%, ten hoogste 50%, ten hoogste 10%, ten hoogste 5% of ten hoogste 3% van het gehalte aan Ni/V/Fe van de ruwe voeding. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat het ruwe product per gram ruw product ten hoogste 0,0001 gram, ten
10 hoogste 1×10^{-5} gram of ten hoogste 1×10^{-6} gram Ni/V/Fe. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een totaal gehalte aan Ni/V/Fe in het gebied van 1×10^{-7} gram tot 5×10^{-5} gram, 3×10^{-7} gram tot 2×10^{-5} gram of 1×10^{-6} gram tot
15 1×10^{-5} gram.

Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een TAN van ten hoogste 90%, ten hoogste 50% of ten hoogste 10% van de TAN van de ruwe voeding. Het ruwe product kan bij bepaalde uitvoeringsvormen een TAN hebben
20 van ten hoogste 1, ten hoogste 0,5, ten hoogste 0,1 of ten hoogste 0,05. Bij enkele uitvoeringsvormen kan de TAN van het ruwe product zich bevinden in het gebied van 0,001 tot 0,5, 0,01 tot 0,2 of 0,05 tot 0,1.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen is de API-dichtheid van het ruwe product ten minste 10% hoger, ten minste 50%
25 hoger of ten minste 90% hoger dan de API-dichtheid van de ruwe voeding. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de API-dichtheid van het ruwe product zich bevinden in het gebied van 13-50, 15-30 of 16-20.

30 Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een totaal gehalte aan heteroatomen van ten hoogste 70%, ten hoogste 50% of ten hoogste 30% van het totale gehalte aan heteroatomen van de ruwe voeding. Bij bepaalde

uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een totaal gehalte aan heteroatomen van ten minste 10%, ten minste 40% of ten minste 60% van het totale gehalte aan heteroatomen van de ruwe voeding.

5 Het ruwe product kan een gehalte aan zwavel hebben van ten hoogste 90%, ten hoogste 70% of ten hoogste 60% van het gehalte aan zwavel van de ruwe voeding. Het gehalte aan zwavel van het ruwe product per gram ruw product kan ten hoogste 0,02 gram, ten hoogste 0,008 gram, ten hoogste 0,005 gram, ten hoogste 0,004 gram, ten
10 hoogste 0,003 gram of ten hoogste 0,001 gram bedragen. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan zwavel in het gebied van 0,0001-0,02 gram of 0,005-0,01 gram.

15 Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan het ruwe product een gehalte aan stikstof hebben van ten hoogste 90% of ten hoogste 80% van het gehalte aan stikstof van de ruwe voeding. Het gehalte aan stikstof van het ruwe product per gram ruw product kan ten hoogste 0,004 gram, ten
20 hoogste 0,003 g of ten hoogste 0,001 gram bedragen. Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan stikstof in het gebied van 0,0001-0,005 gram of 0,001-0,003 gram.

 Bij enkele uitvoeringsvormen bevat het ruwe product
25 per gram ruw product 0,05-0,02 gram of 0,09-0,15 gram waterstof. De verhouding H/C van het ruwe product kan ten hoogste 1,8, ten hoogste 1,7, ten hoogste 1,6, ten hoogste 1,5 of ten hoogste 1,4 zijn. Bij enkele uitvoeringsvormen is de verhouding H/C van het ruwe
30 product 80-120% of 90-110% van de verhouding H/C van de ruwe voeding. Bij andere uitvoeringsvormen is de verhouding H/C van het ruwe product 100-120% van de verhouding H/C van de ruwe voeding. Een verhouding H/C

van het ruwe product die minder dan 20% afwijkt van de verhouding H/C van de ruwe voeding, wijst er op dat er bij de werkwijze een minimale hoeveelheid waterstof wordt opgenomen en/of verbruikt.

5 Het ruwe product bevat bestanddelen met een reeks kookpunten. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat het ruwe product: ten minste 0,0001 gram, of 0,001 tot 0,5 gram, koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot
10 hoogstens 200 °C of tot hoogstens 204 °C; ten minste 0,001 gram, of 0,001 tot 0,5 gram, koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 200 °C en 300 °C; ten minste 0,001 gram, of 0,001 tot 0,5 gram, koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C en ten minste 0,001 gram, of 0,001 tot 0,5
15 gram, koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C.

 Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan nafta van 0,00001-0,2 gram, 0,0001-0,1 gram of 0,001-0,05 gram. Bij
20 bepaalde uitvoeringsvormen bevat het ruwe product 0,001-0,2 gram of 0,01-0,05 gram nafta. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de nafta ten hoogste 0,15 gram, ten hoogste 0,1 gram of ten hoogste 0,05 gram olefinen per gram nafta. Het ruwe product bevat bij bepaalde uitvoerings-
25 vormen 0,00001-0,15 gram, 0,0001-0,1 gram of 0,001-0,05 gram olefinen per gram ruw product. Bij enkele uitvoeringsvormen heeft de nafta per gram nafta een gehalte aan benzeen van ten hoogste 0,01 gram, ten hoogste 0,005 gram of ten hoogste 0,002 gram. Bij
30 bepaalde uitvoeringsvormen heeft de nafta een gehalte aan benzeen dat niet kan worden aangetoond of een gehalte aan benzeen in het gebied van 1×10^{-7} gram tot 1×10^{-5} gram,

1 x 10⁻⁶ gram tot 1 x 10⁻⁵ gram of 5 x 10⁻⁶ gram tot 1 x 10⁻⁴ gram. Samenstellingen die benzeen bevatten, kunnen beschouwd worden als samenstellingen die gevaarlijk zijn om te hanteren, zodat een ruw product dat een
5 betrekkelijk laag gehalte aan benzeen heeft vaak niet op een speciale manier gehanteerd hoeft te worden.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de nafta aromatische verbindingen bevatten. Tot de aromatische verbindingen kunnen verbindingen met een monocyclische
10 ring en/of verbindingen met een polycyclische ring behoren. Tot de verbindingen met een monocyclische ring kunnen behoren, maar dit is geen beperkende lijst, benzeen, toluen, orthoxyleen, metaxyleen, paraxyleen, ethylbenzeen, 1-ethyl-3-methylbenzeen; 1-ethyl-2-
15 methylbenzeen; 1,2,3-trimethylbenzeen; 1,3,5-trimethylbenzeen; 1-methyl-3-propylbenzeen; 1-methyl-2-propylbenzeen; 2-ethyl-1,4-dimethylbenzeen; 2-ethyl-2,4-dimethylbenzeen; 1,2,3,4-tetramethylbenzeen; ethyl, pentylmethylbenzeen; 1,3-diethyl-2,4,5,6-tetramethyl-
20 benzeen; triisopropylorthoxyleen; gesubstitueerde congeneren van benzeen, toluen, orthoxyleen, metaxyleen, paraxyleen of mengsels daarvan. Monocyclische aromaten worden gebruikt in een grote verscheidenheid aan in de handel verkrijgbare producten en/of worden verkocht als
25 afzonderlijke bestanddelen. Het ruwe product dat op de in dit octrooischrift beschreven wijze geproduceerd wordt, heeft in het algemeen een verhoogd gehalte aan monocyclische aromaten.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe
30 product per gram ruw product een gehalte aan toluen van 0,001-0,2 gram, 0,05-0,15 gram of 0,01-0,1 gram. Het ruwe product heeft per gram ruw product een gehalte aan metaxyleen van 0,001-0,1 gram, 0,005-0,09 gram of 0,05-

0,08 gram. Het ruwe product heeft per gram ruw product een gehalte aan orthoxyleen van 0,001-0,2 gram, 0,005-0,01 gram of 0,01-0,05 gram. Het ruwe product heeft per gram ruw product een gehalte aan paraxyleen van 0,001-0,09 gram, 0,005-0,08 gram of 0,001-0,06 gram.

Door de toename van het gehalte aan aromaten van de nafta neemt vaak het octaangetal van de nafta toe. Ruwe oliën kunnen worden beoordeeld op basis van de mogelijkheid om de ruwe olie om te zetten in benzine. Tot de mogelijkheid om de ruwe olie om te zetten in benzine behoort, maar niet alleen, het berekende octaangetal van het naftagedeelte van de ruwe olie. Ruwe oliën hebben in het algemeen een berekend octaangetal in het gebied van 35-60. Als het octaangetal van benzine hoger is, zijn er vaak minder toevoegstoffen nodig om het octaangetal van de benzine te verhogen. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat het ruwe product nafta met een octaangetal van ten minste 60, ten minste 70, ten minste 80 of ten minste 90. In het algemeen bevindt het octaangetal van de nafta zich in het gebied van 60-99, 70-98 of 80-95.

Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een totaal gehalte aan aromaten in koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 204 °C en 500 °C (het totaal 'van de nafta en de petroleum') dat ten minste 5%, ten minste 10%, ten minste 50% of ten minste 99% hoger is dan het totale gehalte aan aromaten in het totaal van de nafta en de petroleum van de ruwe voeding. In het algemeen is het totale gehalte aan aromaten in het totaal van de nafta en de petroleum van de ruwe voeding 8%, 20%, 75% of 100% groter dan het totale gehalte aan aromaten in het totaal van de nafta en de petroleum van de ruwe voeding.

Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen de petroleum en de nafta een totaal gehalte aan polyaromaatverbindingen

hebben in het gebied van 0,00001-0,5 gram, 0,0001-0,2 gram of 0,001-0,1 gram per gram van de totale hoeveelheid petroleum en nafta.

5 Het ruwe product heeft per gram ruw product een
gehalte aan destillaat in het gebied van 0,0001-0,9 gram,
0,001-0,5 gram, 0,005-0,3 gram of 0,01-0,2 gram. Bij
enkele uitvoeringsvormen bevindt de gewichtsverhouding
van petroleum ten opzichte van diesel in het destillaat
zich in het gebied van 1:4 tot 4:1, 1:3 tot 3:1 of 2:5
10 tot 5:2.

Bij enkele uitvoeringsvormen bevat het ruwe product
per gram ruw product ten minste 0,001 gram, meer dan 0
tot 0,7 gram, 0,001-0,5 gram of 0,01-0,1 gram petroleum.
Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat het ruwe product
15 0,001-0,5 gram of 0,01-0,3 gram petroleum. Bij enkele
uitvoeringsvormen heeft de petroleum per gram petroleum
een gehalte aan aromaten van ten minste 0,2 gram, ten
minste 0,3 gram of ten minste 0,4 gram. Bij bepaalde
uitvoeringsvormen heeft de petroleum per gram petroleum
20 een gehalte aan aromaten in het gebied van 0,1-0,5 gram
of 0,2-0,4 gram.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan het vriespunt van
de petroleum lager zijn dan -30 °C, lager zijn dan -40 °C
of lager zijn -50 °C. Door de toename van het gehalte aan
25 aromaten van het petroleumgedeelte van het ruwe product
neemt vaak de dichtheid toe en het vriespunt af van het
petroleumgedeelte van het ruwe product. Een ruw product
met een petroleumgedeelte met een hoge dichtheid en een
laag vriespunt kan geraffineerd worden tot een turbine-
30 brandstof voor vliegtuigen met de gewenste eigenschappen
van een hoge dichtheid en een laag vriespunt.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe
product per gram ruw product een gehalte aan diesel in

het gebied van 0,001-0,8 gram of van 0,01-0,4 gram. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft de diesel per gram diesel een gehalte aan aromaten van ten minste 0,1 gram, ten minste 0,3 gram of ten minste 0,5 gram. Bij enkele
5 uitvoeringsvormen heeft de diesel per gram diesel een gehalte aan aromaten in het gebied van 0,1-1 gram, 0,3-0,8 gram of 0,2-0,5 gram.

Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan VGO in het gebied
10 van 0,0001-0,99 gram, van 0,001-0,8 gram of van 0,1-0,3 gram. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevindt het gehalte aan VGO van het ruwe product zich in het gebied van 0,4-0,9 gram of 0,6-0,8 gram per gram ruw product. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft de VGO per gram VGO een
15 gehalte aan aromaten in het gebied van 0,1-0,99 gram, 0,3-0,8 gram of 0,5-0,6 gram.

Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product een gehalte aan residu van ten hoogste 70%, ten hoogste 50%, ten hoogste 30%, ten hoogste 10% of ten hoogste 1%
20 van het gehalte aan residu van de ruwe voeding. Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan residu van ten hoogste 0,1 gram, ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03 gram, ten hoogste 0,02 gram, ten hoogste 0,01, ten hoogste
25 0,005 gram of ten hoogste 0,001 gram. Bij enkele uitvoeringsvormen heeft het ruwe product per gram ruw product een gehalte aan residu in het gebied van 0,000001-0,1 gram, 0,00001-0,05 gram, 0,001-0,03 gram of 0,005-0,04 gram.

30 Bij enkele uitvoeringsvormen kan het ruwe product ten minste een gedeelte van de katalysator bevatten. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat een ruw product meer dan 0 gram, maar minder dan 0,01 gram, 0,00000-0,001 gram of

0,00001-0,0001 gram katalysator per gram ruw product. De katalysator kan helpen bij het stabiliseren van het ruwe product tijdens het transport en/of tijdens de behandeling in verwerkingsinstallaties. De katalysator kan corrosie tegengaan, wrijving tegengaan en/of ervoor zorgen dat het ruwe product gemakkelijker water kan afscheiden. Een ruw product dat ten minste een gedeelte van de katalysator bevat, kan verder worden verwerkt tot smeermiddelen en/of andere handelsproducten.

10 De katalysator die wordt gebruikt voor het behandelen van een ruwe voeding in aanwezigheid van een bron van waterstof, zodat het totaalproduct wordt verkregen, kan een enkelvoudige katalysator zijn of kan uit meerdere katalysatoren bestaan. De katalysator die
15 wordt toegepast, kan aanvankelijk een katalysator-precursor zijn die in de contactzone wordt omgezet in de katalysator als hij in contact gebracht wordt met waterstof en/of met een ruwe voeding die zwavel bevat.

20 De katalysatoren die gebruikt worden bij het in contact brengen van de ruwe voeding met een bron van waterstof, zodat het totaalproduct wordt verkregen, kunnen helpen bij het verlagen van het molecuulgewicht van de ruwe voeding. Hoewel wij niet aan een theorie gebonden willen zijn, is het mogelijk dat de katalysator
25 in combinatie met de bron van waterstof in staat is om het molecuulgewicht van bestanddelen van de ruwe voeding te verlagen door de werking van basische (een Lewis-base of een Brønsted-Lowry-base) en/of superbasische bestanddelen van de katalysator. Tot de voorbeelden van
30 katalysatoren die de eigenschappen van een Lewis-base en/of van een Brønsted-Lowry-base kunnen bezitten, behoren de in dit octrooischrift beschreven katalysatoren.

Bij enkele uitvoeringsvormen is de katalysator een TMS-katalysator. De TMS-katalysator bevat een verbinding die een overgangsmetaalsulfide bevat. Voor de doeleinden van deze aanvraag wordt het gewicht van het overgangsmetaalsulfide in de TMS-katalysator bepaald door het totale gewicht van het overgangsmetaal of de overgangsmetalen op te tellen bij het totale gewicht van de zwavel in de katalysator. De atoomverhouding van overgangsmetaal ten opzichte van zwavel bevindt zich in het algemeen in het gebied van 0,2-20, 0,5-10 of 1-5. Voorbeelden van overgangsmetaalsulfiden kunnen worden gevonden in "Inorganic Sulfur Chemistry"; samengesteld door G. Nickless; Elsevier Publishing Company; Amsterdam - London- New York; Copyright 1968; hoofdstuk 19.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de TMS-katalysator per gram katalysator in totaal ten minste 0,4 gram, ten minste 0,5 gram, ten minste 0,8 gram of ten minste 0,99 gram bevatten van een of meer overgangsmetaalsulfiden. Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat de TMS-katalysator per gram katalysator een totaal gehalte aan een of meer overgangsmetaalsulfiden bezitten in het gebied van 0,4-0,999 gram, 0,5-0,9 gram of 0,6-0,8 gram.

De TMS-katalysator bevat een of meer overgangsmetaalsulfiden. Tot de voorbeelden van overgangsmetaalsulfiden behoren pentlandiet ($\text{Fe}_{4.5}\text{Ni}_{4.5}\text{S}_8$), smythiet ($\text{Fe}_{6.75}\text{Ni}_{2.25}\text{S}_{11}$), bravoiet ($\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{S}_2$), mackinawiet ($\text{Fe}_{0.75}\text{Ni}_{0.25}\text{S}_{0.9}$), argentopentlandiet ($\text{AgFe}_6\text{Ni}_2\text{S}_8$), isocubaniet (CuFe_2S_3), isocalcopyriet ($\text{Cu}_8\text{Fe}_9\text{S}_{16}$), sfaleriet ($\text{Zn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{S}$), mooihoekiet ($\text{Cu}_9\text{Fe}_9\text{S}_{16}$), chatkaliëet ($\text{Cu}_6\text{FeSn}_2\text{S}_8$), sternbergiet (AgFe_2S_3), chalcopryiet (CuFeS_2), troiliet (FeS), pyriet (FeS_2), pyrrhotiet ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ($x = 0$ tot $0,17$)), heazlewoodiet (Ni_3S_2) of vaesiet (NiS_2).

Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de TMS-katalysator een of meer overgangsmetaalsulfiden gecombineerd met alkalimetaal of alkalimetalen, aardalkalimetaal of aardalkalimetalen, zink, verbindingen van zink of een mengsel daarvan. De TMS-katalysator wordt bij enkele uitvoeringsvormen weergegeven door de algemene formule $A_c[M_aS_b]_d$, waarbij A alkalimetaal, aardalkalimetaal of zink voorstelt; M een overgangsmetaal uit de groepen 6-10 van het Periodiek Systeem voorstelt; en S zwavel is. De atoomverhouding van a ten opzichte van b bevindt zich in het gebied van 0,5 tot 2,5 of in het gebied van 1 tot 2. De atoomverhouding van c ten opzichte van a bevindt zich in het gebied van 0,0001 tot 1, van 0,1 tot 0,8 of van 0,3 tot 0,5. Bij enkele uitvoeringsvormen is het overgangsmetaal ijzer.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de TMS-katalysator algemeen bekende alkali- en/of aardalkalimetalen/overgangsmetaalsulfiden bevatten (bijvoorbeeld bartoniet ($K_3Fe_{10}S_{14}$), rasvumiet (KFe_2S_3), djerfisheriet ($K_6NaFe_{19}Cu_4NiS_{26}Cl$), chloorbartoniet ($K_{6.1}Fe_{24}Cu_{0.2}S_{26.1}Cl_{0.7}$), en/of coyoteiet ($NaFe_3S_5 \cdot (H_2O)_2$). Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de TMS-katalysator bartoniet dat in situ bereid is. Bartoniet dat in situ bereid is, kan worden aangeduid als synthetisch bartoniet. Als TMS-katalysator kunnen bij de in dit octrooischrift beschreven werkwijzen natuurlijk en/of synthetisch bartoniet gebruikt worden.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de TMS-katalysator ten hoogste 25 gram, ten hoogste 15 gram of ten hoogste 1 gram dragermateriaal per 100 gram TMS-katalysator bevatten. In het algemeen bevat de TMS-katalysator 0 tot 25 gram, 0,00001 tot 20 of 0,0001 tot 10 gram dragermateriaal per 100 gram van de TMS-katalysator. Tot de voorbeelden van dragermaterialen die kunnen worden

gebruikt voor de TMS-katalysator, behoren vuurvaste oxiden, uit poreuze koolstof bestaande materialen, zeolieten of mengsels daarvan.

5 Zoals blijkt uit een röntgendiffractie bepaling, kan de TMS-katalysator die alkalimetaal of alkalimetalen, aardalkalimetaal of aardalkalimetalen, zink, verbindingen van zink of een mengsel daarvan bevat, een of meer overgangsmetaalsulfiden, alkalimetaal-overgangsmetaal-sulfiden met twee metalen, overgangsmetaalsulfiden met
10 een overgangsmetaal met een hogere valentie, overgangsmetaaloxiden of een mengsel daarvan bevatten. Een gedeelte van het alkalimetaalbevattende bestanddeel of van de alkalimetaalbevattende bestanddelen, van het aardalkalimetaalbevattende bestanddeel of van de aard-
15 alkalimetaalbevattende bestanddelen, van het zink-bevattende bestanddeel en/of een gedeelte van het overgangsmetaalsulfidebevattende bestanddeel van de TMS-katalysator kan bij enkele uitvoeringsvormen aanwezig zijn als een amorfe samenstelling die niet door middel
20 van röntgendiffractietechnieken kan worden aangetoond.

 Bij enkele uitvoeringsvormen hebben kristallijne deeltjes van de TMS-katalysator en/of mengsels van de kristallijne deeltjes van de TMS-katalysator een deeltjesgrootte van ten hoogste 10^8 Å, ten hoogste 10^3 Å,
25 ten hoogste 100 Å of ten hoogste 40 Å. In de normale praktijk is de deeltjesgrootte van de kristallijne deeltjes van de TMS-katalysator over het algemeen ten minste 10 Å.

 De TMS-katalysator die alkalimetaal of alkalimetalen, aardalkalimetaal of aardalkalimetalen, zink, verbindingen van zink of een mengsel daarvan bevat, kan worden bereid door middel van het mengen van een voldoende grote hoeveelheid gedeïoniseerd water, een gewenste
30

hoeveelheid overgangsmetaaloxide en een gewenste
hoeveelheid van een carbonaat of van carbonaten van een
metaal uit de groepen 1-2, van een oxalaat of van
oxalaten van een metaal uit de groepen 1-2, van een
5 acetaat of van acetaten van een metaal uit de groepen
1-2, van zinkcarbonaat, van zinkacetaat, van zinkoxalaat
of van een mengsel daarvan, zodat een natte pasta wordt
gevormd. De natte pasta kan worden gedroogd bij een
temperatuur van 100-300 °C of 150-250 °C, zodat een
10 overgangsmetaaloxide/zoutmengsel wordt gevormd. Het
overgangsmetaaloxide/zoutmengsel kan worden gecalcineerd
bij een temperatuur in het gebied van 300-1000 °C, 500-
800 °C of 600-700 °C, zodat een overgangsmetaaloxide/
metaalzoutmengsel wordt gevormd. Het overgangsmetaal-
15 oxide/metaalzoutmengsel kan tot reactie worden gebracht
met waterstof, waarbij er een gereduceerd vast tussen-
product wordt verkregen. Het toevoegen van waterstof kan
plaatsvinden met een stromingssnelheid die groot genoeg
is om te voorzien in een overmaat van waterstof ten
20 opzichte van het overgangsmetaaloxide/metaalzoutmengsel.
Er kan gedurende 10-50 uur of gedurende 20-40 uur
waterstof worden toegevoegd aan het overgangsmetaal-
oxide/metaalzoutmengsel, zodat een gereduceerd vast
tussenproduct wordt verkregen dat elementair overgangs-
25 metaal bevat. Het toevoegen van waterstof kan plaats-
vinden bij een temperatuur van 35-500 °C, 50-400 °C of
100-300 °C en bij een totale druk van 10-15 MPa, 11-
14 MPa of 12-13 MPa. Het dient duidelijk te zijn dat de
tijdsduur van het reduceren, de reactietemperatuur, de
30 keuze van het gas, de druk van het reducerende gas en/of
de stromingsnelheid van het reducerende gas die gebruikt
worden om het vaste tussenproduct te bereiden, vaak

afhangen van de relatieve massa van het gekozen overgangsmetaaloxide. Het gereduceerde tussenproduct kan bij enkele uitvoeringsvormen onder uitoefening van een minimale kracht door een zeef van 40 mesh gaan.

- 5 Het gereduceerde vaste tussenproduct kan met een snelheid waarmee de warmteontwikkeling en de gasontwikkeling geregeld worden, stapsgewijs worden toegevoegd aan een warm (bijvoorbeeld 100 °C) verdunningsmiddel/elementaire zwavelmengsel, en/of een of
- 10 meer verbindingen van zwavel. Het verdunningsmiddel kan elk geschikt verdunningsmiddel bevatten dat er voor zorgt dat sulfuriseringswarmte verspreid wordt. Het verdunningsmiddel kan oplosmiddelen bevatten met een kooktraject vanaf ten minste 100 °C, ten minste 150 °C,
- 15 ten minste 200 °C of ten minste 300 °C. In het algemeen heeft het verdunningsmiddel een kooktraject tussen 100-500 °C, 150-400 °C of 200-300 °C. Bij enkele uitvoeringsvormen bestaat het verdunningsmiddel uit VGO en/of xylenen. Tot de zwavelverbindingen behoren, maar dit is
- 20 geen beperkende lijst, waterstofsulfide en/of thiolen. De hoeveelheid van zwavel en/of van zwavelverbindingen kan variëren van 1-100 mol%, 2-80 mol%, 5-50 mol%, 10-30 mol%, betrokken op het aantal mol van het metaal uit de groepen 1-2 of van zink in het zout van het metaal uit
- 25 de groepen 1-2 of in het zinkzout. Na het toevoegen van het gereduceerde vaste tussenproduct aan het verdunningsmiddel/elementaire zwavelmengsel, kan het verkregen mengsel stapsgewijs worden verwarmd tot een uiteindelijke temperatuur van 200-500 °C, 250-450 °C of 300-400 °C, en
- 30 wordt het gedurende ten minste 1 uur, gedurende ten minste 2 uur of gedurende ten minste 10 uur op de eindtemperatuur gehouden. In het algemeen wordt de

eindtemperatuur gedurende 15 uur, gedurende 10 uur, gedurende 5 uur of gedurende 1,5 uur gehandhaafd. Na het verwarmen tot de verhoogde temperatuur van de sulfuriseringsreactie, kan het verdunningsmiddel/
5 katalysatormengsel worden afgekoeld tot een temperatuur in het gebied van 0-100 °C, 30-90 °C of 50-80 °C, zodat de katalysator gemakkelijk uit het mengsel gewonnen kan worden. De gesulfuriseerde katalysator kan gebruikmakend van standaardtechnieken, in een zuurstofvrije atmosfeer
10 van het verdunningsmiddel worden afgescheiden, en wordt gewassen met ten minste een gedeelte van een laagkokend oplosmiddel (bijvoorbeeld pentaan, heptaan of hexaan), zodat de TMS-katalysator wordt verkregen. De TMS-katalysator kan met behulp van standaardtechnieken in
15 poedervorm gebracht worden.

Bij enkele uitvoeringsvormen is de katalysator een uit anorganisch zout bestaande katalysator. Het anion van de uit anorganisch zout bestaande katalysator kan een anorganische verbinding, een organische verbinding of een
20 mengsel daarvan bevatten. De uit anorganisch zout bestaande katalysator bevat alkalimetaalcarbonaten, alkalimetaalhydroxiden, alkalimetaalhydriden, alkali-metaalamiden, alkalimetaalsulfiden, alkalimetaalacetaten, alkalimetaaloxalaten, alkalimetaalformiaten, alkali-
25 metaalpyruvaten, aardalkalimetaalcarbonaten, aardalkalimetaalhydroxiden, aardalkalimetaalhydriden, aardalkalimetaalamiden, aardalkalimetaalsulfiden, aardalkalimetaalacetaten, aardalkalimetaaloxalaten, aardalkalimetaalformiaten, aardalkalimetaalpyruvaten of
30 een mengsel daarvan.

Tot de uit anorganisch zout bestaande katalysatoren behoren, maar dit is geen beperkende lijst, mengsels van: NaOH/RbOH/CsOH; KOH/RbOH/CsOH; NaOH/KOH/RbOH;

- NaOH/KOH/CsOH; $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$; $Na_2O/K_2O/K_2CO_3$;
 $NaHCO_3/KHCO_3/Rb_2CO_3$; $LiHCO_3/KHCO_3/Rb_2CO_3$; KOH/RbOH/CsOH
gemengd met een mengsel van $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$;
 $K_2CO_3/CaCO_3$; $K_2CO_3/MgCO_3$; $Cs_2CO_3/CaCO_3$; Cs_2CO_3/CaO ;
5 $Na_2CO_3/Ca(OH)_2$; KH/CsCO₃; KOCHO/CaO; CsOCHO/CaCO₃;
CsOCHO/Ca(OCHO)₂; $NaNH_2/K_2CO_3/Rb_2O$; $K_2CO_3/CaCO_3/Rb_2CO_3$;
 $K_2CO_3/CaCO_3/Cs_2CO_3$; $K_2CO_3/MgCO_3/Rb_2CO_3$; $K_2CO_3/MgCO_3/Cs_2CO_3$; of
 $Ca(OH)_2$ gemengd met een mengsel van $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$.

- Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de uit
10 anorganisch zout bestaande katalysator ten hoogste
0,00001 gram, ten hoogste 0,001 gram of ten hoogste
0,01 gram lithium, berekend als het gewicht van het
lithium per gram uit anorganisch zout bestaande
katalysator. De uit anorganisch zout bestaande
15 katalysator bevat bij enkele uitvoeringsvormen vanaf 0
gram, maar minder dan 0,01 gram, 0,0000001-0,001 gram of
0,00001-0,0001 gram lithium, berekend als het gewicht van
het lithium, per gram van de uit anorganisch zout
bestaande katalysator.

- 20 Bij bepaalde uitvoeringsvormen bevat een uit
anorganisch zout bestaande katalysator een of meer
alkalimetaalzouten die een alkalimetaal bevatten met een
atoomnummer van ten minste 11. De atoomverhouding van
alkalimetaal met een atoomnummer van ten minste 11, ten
25 opzichte van alkalimetaal met een atoomnummer groter dan
11 bevindt zich bij enkele uitvoeringsvormen, als de uit
anorganisch zout bestaande katalysator twee of meer
alkalimetalen bevat, in het gebied van 0,1 tot 10, 0,2
tot 6 of 0,3 tot 4. De uit anorganisch zout bestaande
30 katalysator kan bijvoorbeeld zouten bevatten van natrium,
kalium en rubidium, waarbij de verhouding van natrium ten
opzichte van kalium zich in het gebied van 0,1-6 bevindt;
de verhouding van natrium ten opzichte van rubidium zich

in het gebied van 0,1-6 bevindt; en de verhouding van kalium ten opzichte van rubidium zich in het gebied van 0,1-6 bevindt. Bij een ander voorbeeld bevat de uit een anorganisch bestaande katalysator een natriumzout en een kaliumzout, waarbij de atoomverhouding van natrium ten opzichte kalium zich in het gebied van 0,1 tot 4 bevindt.

Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de uit anorganisch zout bestaande katalysator ook metalen uit de groepen 8-10 van het Periodiek Systeem, verbindingen van metalen uit de groepen 8-10 van het Periodiek Systeem, metalen uit groep 6 van het Periodiek Systeem, verbindingen van metalen uit groep 6 van het Periodiek Systeem of een mengsel daarvan. Tot de metalen uit de groepen 8-10 behoren, maar dit is geen beperkende lijst, ijzer, ruthenium, kobalt of nikkel. Tot de metalen uit groep 6 behoren, maar dit is geen beperkende lijst, chroom, molybdeen of wolfraam. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de uit een anorganisch bestaande katalysator 0,1-0,5 gram of 0,2-0,4 gram Raney-nikkel per gram van de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de uit anorganisch zout bestaande katalysator ook metaaloxiden uit de groepen 1-2 en/of uit groep 13 van het Periodiek Systeem. Tot de metalen uit groep 13 behoren, maar dit is geen beperkende lijst, boor of aluminium. Tot de niet-beperkende voorbeelden van metaaloxiden behoren lithiumpoxide (Li_2O), kaliumoxide (K_2O), calciumoxide (CaO) of aluminiumoxide (Al_2O_3).

De uit een anorganisch bestaande katalysator bevat bij bepaalde uitvoeringsvormen in hoofdzaak geen Lewis-zuren (bijvoorbeeld BCl_3 , AlCl_3 en SO_3), Brønsted-Lowry-zuren (bijvoorbeeld H_3O^+ , H_2SO_4 , HCl en HNO_3), in hoofdzaak geen glasvormende samenstellingen (bijvoorbeeld

boraten en silicaten) en in hoofdzaak geen halogeniden. De uit anorganisch zout bestaande katalysator kan per gram uit een anorganisch bestaande katalysator 0,1 gram, 0,000001-0,01 gram, of 0,00001-0,005 gram bevatten van:

5 a) halogeniden; b) samenstellingen die bij temperaturen van ten minste 350 °C, of ten hoogste 1000 °C, glas vormen; c) Lewis-zuren; d) Brønsted-Lowry-zuren; of e) een mengsel daarvan.

De uit anorganisch zout bestaande katalysator kan

10 bereid worden door gebruik te maken van standaard-technieken. Er kan bijvoorbeeld met behulp van standaard-mengtechnieken (bijvoorbeeld malen en/of verpoederen) een gewenste hoeveelheid van elk bestanddeel van de katalysator worden samengebracht. Bij andere uitvoerings-

15 vormen worden er anorganische samenstelling opgelost in een oplosmiddel (bijvoorbeeld water of een geschikt organisch oplosmiddel), zodat er een anorganische-samenstelling/oplosmiddelmengsel wordt verkregen. Het oplosmiddel kan worden verwijderd door gebruik te maken

20 van standaardscheidingstechnieken voor het bereiden van de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen er anorganische zouten van de uit anorganisch zout bestaande katalysator in een drager worden opgenomen, zodat er een gedragen uit

25 anorganisch zout bestaande katalysator wordt verkregen. Tot de voorbeelden van dragers behoren, maar dit is geen beperkende lijst, zirkoniumoxide, calciumoxide, magnesiumoxide, titaanoxide, hydrotalciet, alumina, germaniumoxide, ijzeroxide, nikkeloxide, zinkoxide,

30 cadmiumoxide, antimoonoxide en mengsels daarvan. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen een anorganisch zout, een metaal uit de groepen 6-10 en/of een verbinding van een metaal uit de groepen 6-10 door impregneren in de drager

gebracht worden. Als andere mogelijkheid kunnen
anorganische zouten gesmolten worden of door verwarmen
zacht gemaakt worden en in een drager van metaal of
metaaloxide geduwd worden en/of op een drager van metaal
5 of metaaloxide gebracht worden, zodat een gedragen uit
anorganisch zout bestaande katalysator wordt verkregen.

Bij een vastgestelde temperatuur of in een
temperatuurgebied waarin de structuur van de katalysator
zijn regelmaat verliest, wordt de structuur van de uit
10 anorganisch zout bestaande katalysator in het algemeen
niet-homogeen, doorlaatbaar en/of mobiel. De uit
anorganisch zout bestaande katalysator kan zijn regelmaat
verliezen zonder dat de samenstelling ervan wezenlijk
verandert (bijvoorbeeld zonder dat het zout uiteenvalt).

15 Zonder aan een theorie gebonden te willen zijn, wordt
aangenomen dat de uit een anorganisch bestaande
katalysator zijn regelmaat verliest (mobiel wordt) als de
afstanden tussen de ionen in het rooster van de uit
anorganisch zout bestaande katalysator toeneemt. Als de
20 afstanden tussen de ionen toenemen, kan de ruwe voeding
en/of de bron van waterstof doordringen in de uit
anorganisch zout bestaande katalysator, in plaats van op
het oppervlak van de uit anorganisch zout bestaande
katalysator te blijven. Het doordringen van de ruwe
25 voeding en/of van de bron van waterstof in het
anorganische zout heeft vaak een toename van het
contactgebied tussen de uit anorganisch zout bestaande
katalysator en de ruwe voeding en/of de bron van
waterstof ten gevolge. Door de toename van het
30 contactgebied en/of het reactiviteitsgebied van de uit
anorganisch zout bestaande katalysator neemt vaak de
opbrengst aan ruw product toe, wordt vaak de vorming van
residu en/of cokes beperkt en/of wordt het vaak

makkelijker om de eigenschappen van het ruwe product te veranderen ten opzichte van dezelfde eigenschappen van de ruwe voeding. Het niet regelmatig zijn van de uit anorganisch zout bestaande katalysator (bijvoorbeeld het niet homogeen zijn, de doorlaatbaarheid en/of de mobiliteit) kan worden bepaald door gebruik te maken van DSC-methoden, methoden voor het meten van het ionisch geleidingsvermogen, TAP-methoden, beoordelen met het oog, röntgendiffractiemethoden of een combinatie daarvan.

Het gebruik van TAP voor het bepalen van de eigenschappen van katalysatoren wordt beschreven in de Amerikaanse octrooischriften nrs. 4.626.412 van Ebner c.s.; 5.039.489 van Gleaves c.s.; en 5.264.183 van Ebner c.s. Een TAP-systeem kan verkregen worden bij Mithra Technologies (Foley, Missouri, U.S.A.). De TAP-analyse kan plaatsvinden bij een temperatuur in het gebied van 25-850 °C, 50-500 °C of 60-400 °C, bij een verwarmingssnelheid in het gebied van 10-50 °C of 20-40 °C en bij een vacuüm in het gebied van 1×10^{-13} tot 1×10^{-8} torr. De temperatuur kan constant blijven en/of toenemen als functie van de tijd. Als de temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator toeneemt, wordt het afgeven van gas door de uit anorganisch zout bestaande katalysator gemeten. Voorbeelden van gassen die door de uit anorganisch zout bestaande katalysator ontwikkeld worden, zijn onder andere koolstofmonooxide, koolstofdioxide, waterstof, water of mengsels daarvan. De temperatuur waarbij er een inflectie (scherpe toename) van de gasontwikkeling van de uit anorganisch zout bestaande katalysator wordt waargenomen, wordt beschouwd als de temperatuur waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator zijn structuur verliest.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de inflectie van het gas dat wordt afgegeven door de uit anorganisch zout bestaande katalysator, worden waargenomen in een temperatuurgebied dat wordt bepaald door gebruik te maken van TAP. De temperatuur of het temperatuurgebied wordt de "TAP-temperatuur" genoemd. De begintemperatuur van het temperatuurgebied dat wordt bepaald door gebruik te maken van TAP, wordt de "minimale TAP-temperatuur" genoemd.

De inflectie van afgegeven gas die wordt waargenomen bij uit anorganisch zout bestaande katalysatoren die geschikt zijn voor contact met een ruwe voeding, bevindt zich in een TAP-temperatuurgebied van 100-600 °C, 200-500 °C of 300-400 °C. In het algemeen is het TAP-temperatuurgebied het gebied van 300-500 °C. Bij enkele uitvoeringsvormen vertonen verschillende samenstellingen van geschikte uit anorganisch zout bestaande katalysatoren ook inflecties van het gas, maar bij andere TAP-temperaturen.

De grootte van de inflectie van de ionisatie die samenhangt met afgegeven gas, kan een aanwijzing zijn voor de regelmaat van de deeltjes in een kristalstructuur. Bij een zeer regelmatige kristalstructuur zijn de ionen over het algemeen sterk met elkaar verbonden en kost het meer energie (dat wil zeggen meer warmte) om ionen, moleculen, gassen of een combinatie uit de structuur los te maken. Bij een onregelmatige kristalstructuur zijn de ionen niet zo sterk met elkaar verbonden als bij een zeer regelmatige kristalstructuur. Doordat de ionen minder met elkaar verbonden zijn, is er over het algemeen minder energie nodig om ionen, moleculen en/of gassen los te maken uit een onregelmatige kristalstructuur, en derhalve is de hoeveelheid ionen

en/of de hoeveelheid gas die bij een gekozen temperatuur vrijkomt uit een onregelmatige kristalstructuur, in het algemeen groter dan de hoeveelheid ionen en/of de hoeveelheid gas die vrijkomt uit een zeer regelmatige kristalstructuur.

5

Bij enkele uitvoeringsvormen kan er bij gebruik van een differentiële scannende calorimeter, bij een verwarmingssnelheid of een afkoelsnelheid van 10 °C, een dissociatiewarmte van de uit anorganisch zout bestaande katalysator worden waargenomen in het gebied van 50 °C tot 500 °C. Bij een DSC-methode kan een monster eerst worden verwarmd tot een eerste temperatuur, worden afgekoeld tot kamperatuur en vervolgens een tweede keer worden verwarmd. De overgangen die worden waargenomen tijdens de eerste keer verwarmen, zijn over het algemeen kenmerkend voor meegevoerd water en/of meegevoerd oplosmiddel en hoeven niet kenmerkend te zijn voor de dissociatiewarmte. Het gemakkelijk waar te nemen drogen van een vochtig of gehydrateerd monster kan bijvoorbeeld over het algemeen plaatsvinden onder 250 °C, in het algemeen tussen 100 en 150 °C. De overgangen die worden waargenomen tijdens de afkoelcyclus en tijdens de tweede maal verwarmen, komen overeen met de dissociatiewarmte van het monster.

10

15

20

25

30

Met "verwarmingsovergang" wordt het proces bedoeld dat optreedt als regelmatige gerangschikte moleculen en/of atomen in een structuur hun regelmatige rangschikking verliezen als de temperatuur tijdens de DSC-analyse toeneemt. Met "afkoelingsovergang" wordt het proces bedoeld dat optreedt als moleculen en/of atomen in een structuur homogener worden als de temperatuur tijdens de DSC-analyse afneemt. Bij enkele uitvoeringsvormen

treedt de verwarmings/afkoelingsovergang van de uit
anorganisch zout bestaande katalysator op in een
temperatuurgebied dat kan worden vastgesteld met DSC. De
temperatuur of het temperatuurgebied waarbij de
5 verwarmingsovergang van de uit anorganisch zout bestaande
katalysator tijdens een tweede verwarmingscyclus
optreedt, wordt de "DSC-temperatuur" genoemd. De laagste
DSC-temperatuur van het temperatuurgebied tijdens een
tweede verwarmingscyclus wordt de "minimale DSC-
10 temperatuur" genoemd. De uit anorganisch zout bestaande
katalysator kan een warmteovergang vertonen in het gebied
van 200-500 °C, 250-450 °C of 300-400 °C.

Bij een anorganisch zout dat anorganische zout-
deeltjes bevat die een betrekkelijk homogeen mengsel
15 vormen, kan de vorm van de piek die samenhangt met de
warmte die wordt geabsorbeerd tijdens een tweede
verwarmingscyclus, betrekkelijk smal zijn. Bij een uit
anorganisch zout bestaande katalysator die anorganische
zoutdeeltjes bevat waarvan het mengsel weinig homogeen
20 is, kan de vorm van de piek die samenhangt met de warmte
die wordt geabsorbeerd tijdens een tweede verwarmings-
cyclus, betrekkelijk breed zijn. Afwezigheid van pieken
in het DSC-spectrum wijst er op dat het zout in het
temperatuurgebied dat doorlopen wordt, geen warmte
25 absorbeert of afgeeft. Het niet optreden van een
verwarmingsovergang wijst er over het algemeen op dat de
structuur van het monster tijdens het verwarmen niet
verandert.

Als de homogeniteit van de deeltjes van een uit een
30 anorganisch zout bestaand mengsel toeneemt, neemt het
vermogen van het zout af om tijdens het verwarmen vast
en/of halfvloeibaar te blijven. De homogeniteit van een
anorganisch mengsel kan verband houden met de ionstraal

van de kationen in de mengsels. Bij kationen met kleinere ionstralen neemt het vermogen van de kationen toe om elektronendichtheid te delen met overeenkomstige anionen, en neemt de zuurgraad van de overeenkomstige anionen toe.

5 Als het anion een harde base is, heeft bij een serie ionen met een overeenkomstige lading, een kleinere ionstraal sterkere aantrekkende krachten tussen het kation en het anion ten gevolge. De sterkere aantrekkende krachten tussen de ionen hebben vaak tot gevolg dat de

10 warmteovergangstemperaturen van het zout en van een of meer homogene mengsels van deeltjes van het zout toenemen (een scherpere piek en een groter oppervlak onder de DSC-curve). Mengsels die kationen bevatten met een kleinere ionstraal, zijn vaak zuurder dan kationen met een grotere

15 ionstraal, en derhalve neemt de zuursterkte van het uit anorganisch zout bestaande mengsel toe als de straal van de kationen afneemt. Het contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een anorganisch mengsel dat lithiumkationen bevat, geeft

20 bijvoorbeeld vaak een grotere hoeveelheid gas en/of cokes dan het contact van de ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator die kationen bevat met een grotere ionstraal dan lithium. De mogelijkheid om de vorming van

25 gas en/of cokes af te remmen verhoogt de totale opbrengst aan vloeibaar product van het proces.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de uit anorganisch zout bestaande katalysator twee of meer anorganische zouten bevatten. Voor elk van de

30 anorganische zouten kan de minimale DSC-temperatuur bepaald worden. De minimale DSC-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator kan zich onder de minimale DSC-temperatuur van ten minste een van de

anorganische metaalzouten van de uit anorganisch zout
bestaande katalysator bevinden. De uit anorganisch zout
bestaande katalysator kan bijvoorbeeld kaliumcarbonaat en
cesiumcarbonaat bevatten. Kaliumcarbonaat en cesium-
5 carbonaat vertonen een DSC-temperatuur die hoger is dan
500 °C. Een uit $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ bestaande katalysator
vertoont een DSC-temperatuur in het gebied van 290-
300 °C.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de TAP-temperatuur
10 zich tussen de DSC-temperatuur van ten minste een van de
anorganische zouten en de DSC-temperatuur van de uit
anorganisch zout bestaande katalysator bevinden. De TAP-
temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande
katalysator kan zich bevinden in het gebied van 350-
15 500 °C. De DSC-temperatuur van dezelfde uit anorganisch
zout bestaande katalysator kan zich bevinden in het
gebied van 200-300 °C en de DSC-temperatuur van
afzonderlijke zouten kan ten minste 500 °C of ten hoogste
1000 °C bedragen.

20 Een uit anorganisch zout bestaande katalysator die
een TAP-temperatuur en/of een DSC-temperatuur heeft van
150-500 °C, 200-450 °C of 300-400 °C, en die bij deze
temperaturen niet ontleedt, kan bij veel uitvoerings-
vormen gebruikt worden voor het omzetten van samen-
25 stellingen met een hoog molecuulgewicht en/of een hoge
viscositeit (bijvoorbeeld een ruwe voeding) in vloeibare
producten.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de uit
anorganisch zout bestaande katalysator tijdens het
30 verwarmen ervan in een temperatuurgebied van 200-600 °C,
300-500 °C of 350-450 °C, een hoger geleidingsvermogen
vertonen dan de afzonderlijke anorganische zouten. Een

verhoogd geleidingsvermogen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator wordt over het algemeen toegeschreven aan het feit dat de deeltjes van de uit anorganisch zout bestaande katalysator mobiel worden. Het ionisch geleidingsvermogen van enkele uit anorganisch zout bestaande katalysatoren verandert bij een lagere temperatuur dan de temperatuur waarbij het ionisch geleidingsvermogen van een enkelvoudig bestanddeel van de uit anorganisch zout bestaande katalysator verandert.

Het ionisch geleidingsvermogen van anorganische zouten kan bepaald worden door gebruik te maken van de wet van Ohm: $V = IR$, waarbij V de spanning is, I de stroomsterkte is en R de weerstand is. Om het ionisch geleidingsvermogen te meten, kan de uit anorganisch zout bestaande katalysator in een vat van kwarts gebracht worden dat twee draden (bijvoorbeeld koperen draden of platina draden) bevatten die van elkaar gescheiden zijn, maar zich in de uit anorganisch zout bestaande katalysator bevinden.

FIG. 7 is een schematische weergave van een systeem dat gebruikt kan worden om het ionisch geleidingsvermogen te meten. Het vat 156 van kwarts dat het monster 158 bevat, kan in een verwarmingsinrichting gebracht worden en kan stapsgewijs tot een gewenste temperatuur verwarmd worden. Tijdens het verwarmen wordt draad 162 onder een spanning gebracht die afkomstig is van de spanningsbron 160. De daardoor verkregen stroomsterkte door de draden 162 en 164 wordt gemeten met een meter 166. De meter 166 kan een multimeter of een brug van Wheatstone zijn, maar is daar niet toe beperkt. Als het monster 158 minder homogeen wordt (mobiel(er) wordt) zonder dat er ontleding optreedt, zal de weerstand van het monster afnemen en de stroomsterkte die wordt bepaald met meter 166, toenemen.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de uit anorganisch zout bestaande katalysator bij een gewenste temperatuur een ander ionisch geleidingsvermogen hebben na verwarmen, afkoelen en opnieuw verwarmen. Het verschil in ionisch geleidingsvermogen kan er op wijzen dat de kristal-
5 structuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tijdens het verwarmen is veranderd van een oorspronkelijke vorm (eerste vorm) in een andere vorm (tweede vorm). Als de vorm van de uit anorganisch zout
10 bestaande katalysator tijdens het verwarmen niet verandert, wordt verwacht dat het ionisch geleidingsvermogen na het verwarmen gelijk blijft.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen heeft de uit anorganisch zout bestaande katalysator een deeltjes-
15 grootte in het gebied van 10-1000 micron, 20-500 micron of 50-100 micron, bepaald door het door een gaas of een zeef laten gaan van de uit anorganisch zout bestaande katalysator.

De uit anorganisch zout bestaande katalysator kan
20 zacht worden als deze wordt verwarmd tot temperaturen hoger dan 50 °C en lager dan 500 °C. Als de uit anorganisch zout bestaande katalysator zacht wordt, kunnen vloeibare en vaste katalysatordeeltjes samen in de matrix van de uit anorganisch zout bestaande katalysator
25 voorkomen. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen de katalysatordeeltjes bij verwarmen tot een temperatuur van ten minste 300 °C, of ten hoogste 800 °C, onder invloed van de zwaartekracht zelf vervormen, of vervormen onder
30 een druk van ten minste 0,007 MPa, of ten hoogste 0,101 MPa, zodat de uit anorganisch zout bestaande katalysator wordt omgezet van een eerste in een tweede vorm. Na afkoelen van de uit anorganisch zout bestaande

katalysator tot 20 °C, kan de tweede vorm van de uit
anorganisch zout bestaande katalysator niet meer
terugkeren tot de eerste vorm van de uit anorganisch zout
bestaande katalysator. De temperatuur waarbij het
5 anorganisch zout wordt omgezet van de eerste vorm in de
tweede vorm, wordt de "vervormingstemperatuur" genoemd.
De vervormingstemperatuur kan een temperatuurgebied
omhelzen of kan een enkelvoudige temperatuur zijn. Bij
bepaalde uitvoeringsvormen vervormen de deeltjes van de
10 uit anorganisch zout bestaande katalysator zelf onder
invloed van de zwaartekracht of onder invloed van een
druk, bij het verwarmen tot een vervormingstemperatuur
die lager is dan de vervormingstemperatuur van elk van de
afzonderlijke anorganische metaalzouten. Bij enkele
15 uitvoeringsvormen bevat de uit anorganisch zout bestaande
katalysator twee of meer anorganische zouten met een
verschillende vervormingstemperatuur. De vervormings-
temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande
katalysator verschilt bij enkele uitvoeringsvormen van de
20 vervormingstemperatuur van de afzonderlijke anorganische
metaalzouten.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen is de uit anorganisch
zout bestaande katalysator vloeibaar en/of halfvloeibaar
bij of boven de TAP-temperatuur en/of de DSC-temperatuur.
25 Bij enkele uitvoeringsvormen kan de uit anorganisch zout
bestaande katalysator die is gemengd met de ruwe voeding,
bij of boven de minimale TAP-temperatuur en/of DSC-
temperatuur een andere fase vormen dan de ruwe voeding.
Bij enkele uitvoeringsvormen heeft de vloeibare of
30 halfvloeibare uit anorganisch zout bestaande katalysator
bij de minimale TAP-temperatuur een geringe oplosbaarheid
in de ruwe voeding (bijvoorbeeld 0 tot 0,5 gram,
0,0000001-0,2 gram of 0,0001-0,1 gram uit anorganisch

zout bestaande katalysator per gram ruwe voeding) of is deze onoplosbaar in de ruwe voeding (bijvoorbeeld 0 grams tot 0,05 gram, 0,000001-0,01 gram of 0,00001-0,001 gram uit anorganisch zout bestaande katalysator per gram ruwe voeding).

5 Bij enkele uitvoeringsvormen worden er poeder-röntgendiffractiemethoden gebruikt om de afstand tussen de atomen in de uit anorganisch zout bestaande katalysator vast te stellen. De vorm van de D_{001} -piek van
10 het röntgenspectrum kan bekeken worden en de plaats van de anorganische zoutdeeltjes ten opzichte van elkaar kan afgeschat worden. Pieken in het röntgendiffractiespectrum staan voor verschillende verbindingen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator. Bij poeder-
15 röntgendiffractie kan de D_{001} -piek bekeken worden en kan de afstand tussen de atomen worden afgeschat. Bij een uit een anorganisch bestaande katalysator die zeer regelmatig geordende anorganische zoutatomen bevat, heeft de D_{001} -piek een betrekkelijk smalle vorm. Bij een uit
20 anorganisch zout bestaande katalysator (bijvoorbeeld een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator) die willekeurig gerangschikte anorganische zoutatomen bevat, kan de vorm van de D_{001} -piek betrekkelijk breed zijn of kan de D_{001} -piek niet aanwezig zijn. Om te bepalen of de regelmatigheid van de
25 rangschikking van de anorganische zoutatomen tijdens het verwarmen verandert, kan er voor het verwarmen een röntgendiffractiespectrum van de uit anorganisch zout bestaande katalysator worden opgenomen en kan dit worden vergeleken met een röntgendiffractiespectrum dat wordt
30 opgenomen na het verwarmen. De D_{001} -piek (die overeenkomt met de anorganische zoutatomen) in het röntgendiffractiespectrum dat is genomen bij temperaturen hoger dan 50 °C, kan afwezig zijn, of kan breder zijn dan de D_{001} -pieken in

het röntgendiffractiespectrum dat is opgenomen bij temperaturen lager dan 50 °C. Daarnaast kan het röntgendiffractiepatroon van het afzonderlijke anorganische zout betrekkelijke smalle D₀₀₁-pieken bij dezelfde temperaturen vertonen.

De contactomstandigheden kunnen zodanig geregeld worden dat naast het beperken en/of het voorkomen van de vorming van nevenproduct de totale samenstelling van het product (en derhalve van het ruwe product) voor een gegeven ruwe voeding gevarieerd kan worden. Tot de totale samenstelling van het product behoren, maar dit is geen beperkende lijst, paraffinen, olefinen, aromaten of mengsels daarvan. Deze verbindingen vormen de samenstellingen van het ruwe product, en de niet-condenseerbare koolwaterstofgassen.

Het regelen van de contactomstandigheden, in combinatie met de in dit octrooischrift beschreven katalysator kan een totaalproduct geven met een cokesgehalte dat lager is dan voorspeld. Vergelijking van het MCR-gehalte van verschillende ruwe oliën kan het mogelijk maken om ruwe oliën te rangschikken op basis van de neiging ervan om cokes te vormen. Een ruwe olie met een MCR-gehalte van 0,1 gram MCR per gram ruwe olie vormt naar verwachting meer cokes dan een ruwe olie met een MCR-gehalte van 0,001 gram MCR per gram ruwe olie. Minder goed bruikbare ruwe oliën hebben in het algemeen een MCR-gehalte van ten minste 0,05 gram MCR per gram minder goed bruikbare ruwe olie.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan het gehalte aan residu en/of aan cokes dat tijdens de reactieperiode op de katalysator wordt afgezet, ten hoogste 0,1 gram, ten hoogste 0,05 gram of ten hoogste 0,03 gram residu en/of cokes per gram katalysator bedragen. Bij bepaalde

uitvoeringsvormen bevindt het gewicht van het residu en/of de cokes die op de katalysator wordt afgezet, zich in het gebied van 0,0001-0,1 gram, 0,001-0,05 gram of 0,01-0,03 gram. Bij enkele uitvoeringsvormen bevat de
5 gebruikte katalysator in hoofdzaak geen residu en/of cokes. Bij bepaalde uitvoeringsvormen worden de contactomstandigheden zodanig geregeld dat er ten hoogste 0,015 gram, ten hoogste 0,01 gram, ten hoogste 0,005 gram of ten hoogste 0,003 gram cokes wordt gevormd per gram
10 ruw product. Het onder geregelde contactomstandigheden in contact brengen van een ruwe voeding met de katalysator geeft een kleinere hoeveelheid cokes en/of residu dan de hoeveelheid cokes en/of residu die wordt verkregen door het onder dezelfde contactomstandigheden verwarmen van de
15 ruwe voeding in aanwezigheid van een raffineringskatalysator, of in afwezigheid van een katalysator.

De contactomstandigheden kunnen bij enkele uitvoeringsvormen zodanig geregeld worden dat er per gram ruwe voeding ten minste 0,5 gram, ten minste 0,7 gram,
20 ten minste 0,8 gram of ten minste 0,9 gram ruwe voeding wordt omgezet in het ruwe product. In het algemeen wordt er tijdens het in contact brengen 0,5-0,99 gram, 0,6-0,9 of 0,7-0,8 gram ruw product per gram ruwe voeding bereid. De omzetting van de ruwe voeding in een ruw product met
25 een minimale hoeveelheid residu en/of cokes, als deze aanwezig zijn, in het ruwe product, maakt het mogelijk dat het ruwe product in een raffinaderij met een minimale voorbehandeling wordt omgezet in handelsproducten. Bij bepaalde uitvoeringsvormen wordt er per gram ruwe voeding
30 ten hoogste 0,2 gram, ten hoogste 0,1 gram, ten hoogste 0,05 gram, ten hoogste 0,03 gram of ten hoogste 0,01 gram van de ruwe voeding omgezet in niet-condenseerbare koolwaterstoffen. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt er 0

tot 0,2 gram, 0,0001-0,1 gram, 0,001-0,05 gram of 0,01-0,03 gram niet-condenseerbare koolwaterstoffen per gram ruwe voeding geproduceerd.

Om de gewenste reactietemperaturen te handhaven, kan de temperatuur van de contactzone geregeld worden, kan de stromingssnelheid van de ruwe voeding geregeld worden, kan de snelheid van de stroming van het totaalproduct geregeld worden, kan de snelheid en/of de hoeveelheid van de katalysatorvoeding geregeld worden of kan een combinatie daarvan geregeld worden. Bij enkele uitvoeringsvormen kan het regelen van de temperatuur van de contactzone plaatsvinden door de stroming van een gasvormige bron van waterstof en/of van een inert gas door de contactzone te veranderen, zodat de hoeveelheid waterstof verdund wordt en/of overmaat warmte uit de contactzone wordt afgevoerd.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de temperatuur van de contactzone zodanig geregeld worden dat de temperatuur van de contactzone zich onder of boven de gewenste temperatuur " T_1 " bevindt. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt de contacttemperatuur zodanig geregeld dat de temperatuur van de contactzone zich onder de minimale TAP-temperatuur en/of onder de minimale DSC-temperatuur bevindt. Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de T_1 30 °C lager zijn dan, 20 °C lager zijn dan of 10 °C lager zijn dan de minimale TAP-temperatuur en/of de minimale DSC-temperatuur. Bij één uitvoeringsvorm kan de contacttemperatuur zodanig geregeld worden dat deze tijdens de reactieperiode 370 °C, 380 °C of 390 °C bedraagt, waarbij de minimale TAP-temperatuur en/of de minimale DSC-temperatuur 400 °C bedraagt.

Bij andere uitvoeringsvormen wordt de contact-temperatuur zodanig geregeld dat de temperatuur gelijk is aan of hoger is dan de TAP-temperatuur van de katalysator en/of de DSC-temperatuur van de katalysator. Als de
5 minimale TAP-temperatuur en/of de minimale DSC-temperatuur 450 °C bedraagt, kan de contacttemperatuur bijvoorbeeld zodanig geregeld worden dat deze tijdens de reactieperiode 450 °C, 500 °C of 550 °C bedraagt. Het regelen van de contacttemperatuur op basis van de TAP-
10 temperaturen van de katalysator en/of de DSC-temperaturen van de katalysator kan zorgen voor verbeterde eigenschappen van het ruwe product. Door het regelen hiervan kan bijvoorbeeld de vorming van cokes verminderd worden, de vorming van niet-condenseerbare gassen verminderd
15 worden, of een combinatie daarvan.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan de uit anorganisch zout bestaande katalysator voor het toevoegen van de ruwe voeding geconditioneerd worden. Bij enkele uitvoeringsvormen kan het conditioneren plaatsvinden in
20 aanwezigheid van de ruwe voeding. Het conditioneren van de uit anorganisch zout bestaande katalysator kan onder andere bestaan uit het verwarmen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot een eerste temperatuur van ten minste 100 °C, ten minste 300 °C, ten minste 400 °C of
25 ten minste 500 °C, en het vervolgens afkoelen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tot een tweede temperatuur van ten hoogste 250 °C, ten hoogste 200 °C of ten hoogste 100 °C. Bij bepaalde uitvoeringsvormen wordt de uit anorganisch zout bestaande katalysator verwarmd
30 tot een temperatuur in het gebied van 150-700 °C, 200-600 °C of 300-500 °C, en vervolgens afgekoeld tot een tweede temperatuur in het gebied van 25-240 °C, 30-200 °C

of 50-90 °C. De temperaturen van het conditioneren kunnen worden bepaald door het bij verschillende temperaturen bepalen van het ionisch geleidingsvermogen. Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen de temperaturen van het
5 conditioneren worden bepaald aan de hand van DSC-temperaturen die zijn verkregen bij verwarmings/afkoelingsovergangen, verkregen door de uit anorganisch zout bestaande katalysator meerdere keren in een DSC-inrichting te verwarmen en af te koelen. Het
10 conditioneren van de uit anorganisch zout bestaande katalysator kan het mogelijk maken dat het contact van een ruwe voeding plaatsvindt bij lagere reactie-temperaturen dan de temperaturen die worden gebruikt bij gebruikelijke katalysatoren voor het behandelen met
15 waterstof.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan het gehalte van het totaalproduct aan nafta, destillaat, VGO of een mengsel daarvan veranderd worden door de snelheid te variëren waarmee het totaalproduct uit een contactzone wordt
20 verwijderd. Het verlagen van de snelheid van het verwijderen van het totaalproduct zorgt er bijvoorbeeld vaak voor dat de totale contacttijd van de ruwe voeding met de katalysator toeneemt. Als andere mogelijkheid kan het verhogen van de druk ten opzichte van de begindruk
25 zorgen voor een toename van de contacttijd, zorgen voor een toename van de opbrengst aan ruw product, bij een gegeven snelheid van de massastroming van de ruwe voeding of van de bron van waterstof zorgen voor een toename van de opname waterstof uit de gassen in een ruw product, of
30 zorgen voor een verandering van een combinatie van deze effecten. Een toename van de contacttijd van de ruwe voeding met de katalysator kan zorgen voor een toegenomen hoeveelheid diesel, petroleum of nafta en een afgenomen

hoeveelheid VGO, ten opzichte van de hoeveelheden diesel, petroleum, nafta en VGO die worden bereid bij kortere contacttijden. De toename van de contacttijd van het totaalproduct in de contactzone kan ook het gemiddeld
5 aantal koolstofatomen van het ruwe product veranderen. Een toegenomen contacttijd kan zorgen voor een hoger gewichtspercentage verbindingen met een klein aantal koolstofatomen (en derhalve voor een hogere API-dichtheid).

10 Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen de contact-omstandigheden in de tijd variëren. De contactdruk en/of de contacttemperatuur kunnen bijvoorbeeld verhoogd worden om de hoeveelheid waterstof te vergroten die de ruwe voeding opneemt bij het produceren van het ruwe product.
15 De mogelijkheid om de hoeveelheid waterstof te veranderen die door de ruwe voeding wordt opgenomen, terwijl andere eigenschappen van de ruwe voeding verbeterd worden, zorgt voor een toename van de soorten ruwe producten die uit een enkele ruwe voeding bereid kunnen worden. De
20 mogelijkheid om uit een enkele ruwe voeding meerdere ruwe producten te bereiden, kan het mogelijk maken dat er wordt voldaan aan verschillende eisen op het gebied van het transport en/of het behandelen.

De opname van waterstof kan worden vastgesteld door
25 de verhouding H/C van de ruwe voeding te vergelijken met de verhouding H/C van het ruwe product. Een toename van de verhouding H/C van de ruwe voeding ten opzichte van de verhouding H/C van het ruwe product, wijst op het uit de bron van waterstof opnemen van waterstof in het ruwe
30 product. Een betrekkelijk geringe toename van de verhouding H/C van het ruwe product (een toename van 20% ten opzichte van de ruwe voeding) wijst op een betrekkelijk gering gebruik van waterstofgas tijdens het

proces. Het is gewenst dat er met een minimaal verbruik van waterstof een aanzienlijke verbetering van de eigenschappen van het ruwe product ten opzichte van de eigenschappen van de ruwe voeding wordt verkregen.

5 Om de eigenschappen van het ruwe product te veranderen, kan ook de verhouding van de bron van waterstof ten opzichte van de ruwe voeding veranderd worden. Door de verhouding van de bron van waterstof ten opzichte van de ruwe voeding te vergroten, kan er
10 bijvoorbeeld een ruw product worden verkregen dat een verhoogd VGO-gehalte per gram ruw product heeft.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen geeft het contact van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator in aanwezigheid van lichte koolwaterstoffen
15 en/of stoom, meer vloeibare koolwaterstoffen en minder cokes in een ruw product dan contact van een ruwe voeding met een uit anorganisch zout bestaande katalysator in aanwezigheid van waterstof en stoom. Bij uitvoerings-
vormen waarbij contact van de ruwe voeding met methaan in
20 aanwezigheid van de uit anorganisch zout bestaande katalysator is betrokken, kan ten minste een gedeelte van de bestanddelen van de ruwe voeding koolstofatomen en waterstofatomen (afkomstig van het methaan) bevatten die in de molecuulstructuur van de bestanddelen zijn
25 opgenomen.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen is het volume van het ruwe product dat met de bron van waterstof wordt gevormd in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator, ten minste 5% groter, ten minste 10% groter
30 of ten minste 15% groter, of ten hoogste 100% groter dan het volume van een ruw product dat wordt gevormd bij een thermisch proces bij STP. Het totale volume van het ruwe product dat wordt gevormd door contact van de ruwe

voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator, kan ten minste 110% zijn van het volume van de ruwe voeding bij STP. Er wordt aangenomen dat de toename van het volume wordt veroorzaakt door een afname van de dichtheid. De geringere dichtheid kan over het algemeen ten minste gedeeltelijk veroorzaakt zijn door hydrogenering van de ruwe voeding.

Bij bepaalde uitvoeringsvormen wordt een ruwe voeding met per gram ruwe voeding ten minste 0,02 gram, ten minste 0,05 gram, of ten minste 0,1 gram, zwavel en/of ten minste 0,001 gram Ni/V/Fe, in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact gebracht met een bron van waterstof, zonder dat de activiteit van de katalysator afneemt.

Bij enkele uitvoeringsvormen kan de uit anorganisch zout bestaande katalysator ten minste gedeeltelijk geregeneerd worden door het verwijderen van een of meer bestanddelen die de katalysator verontreinigen. Tot de verontreinigende bestanddelen behoren, maar dit is geen beperkende lijst, metalen, sulfiden, stikstof, cokes of een mengsel daarvan. Sulfidebevattende verontreinigende stoffen kunnen uit de gebruikte uit anorganisch zout bestaande katalysator verwijderd worden door de gebruikte katalysator in contact te brengen met stoom en koolstofdioxide, zodat waterstofsulfide wordt verkregen. Stikstofbevattende verontreinigende stoffen kunnen verwijderd worden door de gebruikte uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact te brengen met stoom, zodat ammoniak wordt gevormd. Cokesbevattende verontreinigen kunnen uit de gebruikte uit anorganisch zout bestaande katalysator worden verwijderd door de gebruikte uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact te brengen met stoom en/of methaan, zodat

waterstof en koolstofdioxide worden verkregen. Bij enkele uitvoeringsvormen wordt uit een mengsel van gebruikte uit anorganisch zout bestaande katalysator en overgebleven ruwe voeding een of meer gasen gevormd.

5 Bij bepaalde uitvoeringsvormen kan een mengsel van gebruikte anorganische zouten (bijvoorbeeld $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$; KOH/Al_2O_3 ; $Cs_2CO_3/CaCO_3$; of $NaOH/KOH/LiOH/ZrO_2$), niet-gereageerde ruwe voeding en/of residu en/of cokes, in aanwezigheid van stoom, waterstof, 10 koolstofdioxide en/of lichte koolwaterstoffen, worden verwarmd tot een temperatuur in het gebied van 700-1000 °C of van 800-900 °C, totdat er een minimale hoeveelheid gas en/of vloeistoffen wordt verkregen. Het gas kan een grotere hoeveelheid waterstof en/of kool- 15 stofdioxide bevatten dan het reagerende gas. Het gas kan bijvoorbeeld 0,1-99 mol of 0,2-8 mol waterstof en/of koolstofdioxide per mol reagerend gas bevatten. Het gas kan een betrekkelijk kleine hoeveelheid lichte kool- 20 waterstoffen en/of koolstofmonoxide bevatten. Bijvoorbeeld minder dan 0,05 gram lichte koolwaterstoffen per gram gas en minder dan 0,01 gram koolstofmonoxide per gram gas. De vloeibare fase kan water bevatten, bijvoorbeeld meer dan 0,5-0,99 gram of meer dan 0,9-0,9 gram water per gram vloeistof.

25 Bij enkele uitvoeringsvormen kunnen de gebruikte katalysator en/of vaste stoffen in de contactzone worden behandeld om metalen (bijvoorbeeld vanadium en/of nikkel) te winnen uit de gebruikte katalysator en/of de vaste stof. De gebruikte katalysator en/of de vaste stof kunnen 30 worden behandeld door gebruik te maken van algemeen bekende scheidingstechnieken, bijvoorbeeld verwarmen, behandelen met chemicaliën en/of vergassen.

VOORBEELDEN

Hieronder worden niet beperkende voorbeelden weergegeven van bereidingen van katalysatoren, van het testen van katalysatoren en van systemen met geregelde contactomstandigheden.

Voorbeeld 1. Bereiding van een K-Fe-sulfidekatalysator

Er werd een K-Fe-sulfidekatalysator bereid door het samenbrengen van 1000 gram ijzeroxide (Fe_2O_3) en 580 g kaliumcarbonaat met 412 g gedeïoniseerd water, zodat een natte pasta werd gevormd. De natte pasta werd bij 200 °C gedroogd, zodat een ijzeroxide/kaliumcarbonaatmengsel werd gevormd. Het ijzeroxide/kaliumcarbonaatmengsel werd bij 500 °C gecalcineerd, zodat een ijzeroxide/kaliumcarbonaatmengsel werd gevormd. Het ijzeroxide/kaliumcarbonaatmengsel werd tot reactie gebracht met waterstof, zodat een gereduceerd tussenproduct werd gevormd dat ijzermetaal bevatte. Het toevoegen van waterstof vond gedurende 48 uur bij 450 °C en 11,5-12,2 MPa (1665-1765 psi) plaats. Het vaste tussenproduct werd onder uitoefening van een zeer geringe kracht door een zeef geduwd.

Het vaste tussenproduct werd bij 100 °C, met een zodanige snelheid dat de gasontwikkeling geregeld werd, stapsgewijs toegevoegd aan een VGO/m-xyleen/elementaire-zwavelmengsel. Na het toevoegen van het vaste tussenproduct werd het verkregen mengsel stapsgewijs verwarmd tot 300 °C en gedurende 1 uur op 300 °C gehouden. Het oplosmiddel/katalysatormengsel werd afgekoeld tot een temperatuur lager dan 100 °C en de gesulfuriseerde katalysator werd uit het mengsel afgescheiden. De gesulfuriseerde katalysator werd geïsoleerd door het onder een atmosfeer van argon in een handschoenkast

filtreren, en werd gewassen met m-xyleen, waarbij
544,7 gram werd verkregen van de K-Fe-sulfidekatalysator.
De K-Fe-sulfidekatalysator werd in poedervorm gebracht
door de katalysator door een zeef van 40 mesh te laten
gaan.

De verkregen K-Fe-sulfidekatalysator werd
geanalyseerd door gebruik te maken van röntgendiffractie-
technieken. Aan de hand van analyse van het röntgen-
diffractiespectrum werd bepaald dat de katalysator
troiliet (FeS), K-Fe-sulfide (KFeS₂), pyrrhotiet en
ijzeroxiden (bijvoorbeeld magnetiet, Fe₃O₄) bevatte. In
het röntgendiffractiespectrum werd geen piek waargenomen
die kon worden toegeschreven aan ijzersulfiden (bijvoor-
beeld aan pyriet, FeS₂).

Voorbeeld 2. Contact van een ruwe voeding met een bron
van waterstof in aanwezigheid van een K-Fe-sulfide-
katalysator

Een continu geroerde tankreactor van 600 ml
(vervaardigd van roestvrij staal 316) werd voorzien van
een inlaatopening voor voeding op de bodem, een enkele
afvoeropening voor damp, drie thermokoppels in het
binnengedeelte van de reactor en een door een as
aangedreven zesblads Rushton-turbine met een diameter van
1,25 inch.

De op de bij voorbeeld 1 beschreven wijze bereide K-
Fe-sulfidekatalysator (110,3 gram) werd in de reactor
gebracht. Er werd waterstofgas in een hoeveelheid van
8.000 Nm³/m³ (50.000 SCFB) in de reactor gebracht en dit
waterstofgas werd gemengd met bitumen (uit het
Lloydminster-gebied van Canada). Het bitumen kwam de
reactor binnen door de inlaatopening voor voeding op de
bodem, waarbij er een waterstof/ruwevoedingmengsel werd
gevormd. Tijdens de reactietijd van 185 uur werden er

continu waterstofgas en ruwe voeding aan de reactor toegevoerd en werden er door de afvoeropening voor damp van de reactor continu producten uit de reactor verwijderd. De ruwe voeding werd toegevoerd met een
5 snelheid 67,0 g/h, zodat het vloeistofniveau van de ruwe voeding op 60% van het reactorvolume werd gehouden. Om het vloeistofniveau in de reactor te meten, werd gebruik gemaakt van een bron van ^{137}Cs -gammastraling van 50 millicurie en van een natriumjodidebevattende
10 scintillatiedetector.

Het waterstofgas/de ruwe voeding werd bij een gemiddelde inwendige reactortemperatuur van 430 °C met de katalysator in contact gebracht. Het in contact brengen van de waterstof/de ruwe voeding met de katalysator gaf
15 een totaalproduct in de vorm van uit de reactor afgevoerde damp. De uit de reactor afgevoerde damp verliet het vat door de enkele bovenste afvoeropening. De bovenkant van de reactor werd elektrisch verwarmd tot 430 °C, zodat voorkomen werd dat er afvoerdamp van de
20 reactor op het binnengedeelte van de bovenkant van de reactor condenseerde.

Na het verlaten van de reactor werd de afvoerdamp van de reactor afgekoeld en gescheiden in een met hoge druk werkende gas/vloeistofscheidingsinrichting en een
25 met lage druk werkende gas/vloeistofscheidingsinrichting, waarbij een vloeistofstroom en een gasstroom werden verkregen. De gasstroom werd naar een met tegenstroom werkende basische wasinstallatie geleid waarin zure
30 gassen werden verwijderd, en werd daarna onder gebruikmaking van standaard chromatografische technieken kwantitatief bepaald. Het totaalproduct bevatte 0,918 gram ruw product en 0,089 gram niet-condenseerbare koolwaterstofgassen per gram totaalproduct. In de reactor

bleef 0,027 gram vaste stof per gram ruwe voeding over. De eigenschappen en de samenstellingen van het ruwe product en van de volgens deze werkwijze bereide niet-condenseerbare koolwaterstoffen zijn samengevat in Tabel 1 van FIG. 8, Tabel 2 van FIG. 9 en Tabel 3 van FIG. 10.

Dit voorbeeld laat een werkwijze zien voor het in aanwezigheid van een overgangsmetaalsulfidebevattende katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met waterstof, waarbij er een totaalproduct wordt verkregen met een minimale bijkomende vorming van cokes. Het totaalproduct bestond onder andere uit een ruw product dat een vloeibaar mengsel was bij STP en dat ten hoogste 0,1 gram niet-condenseerbare koolwaterstofgassen per gram totaalproduct bevatte.

Door de resultaten van het MCR-gehalte van de ruwe voeding (13,7 gew.%) in Tabel 1 te vergelijken met de vaste stoffen die tijdens de werkwijze gevormd werden (2,7 % gew.%) kan worden gezien dat de combinatie van de geregelde omstandigheden en de katalysator een kleinere hoeveelheid cokes gaf dan wordt aangegeven door de ASTM-methode D4530.

De niet-condenseerbare koolwaterstoffen bevatten C_2 -, C_3 - en C_4 -koolwaterstoffen. Aan de hand van de in Tabel 2 weergegeven som van de gewichtspercentages van de C_2 -koolwaterstoffen (20,5 gram), kan het ethyleengehalte per gram van de totale hoeveelheid C_2 -koolwaterstoffen berekend worden. De C_2 -koolwaterstoffen van de koolwaterstofgassen bevatten 0,073 gram etheen per gram van de totale hoeveelheid van de C_2 -koolwaterstoffen. Aan de hand van de in Tabel 2 weergegeven som van de gewichtspercentages van de C_3 -koolwaterstoffen kan het propeen-gehalte per gram van de totale hoeveelheid van de C_3 -koolwaterstoffen berekend worden. De C_3 -koolwaterstoffen

van de niet-condenseerbare koolwaterstofgassen bevatten 0,21 gram propaan per gram van de totale hoeveelheid van de C₃-koolwaterstoffen. De C₄-koolwaterstoffen van de niet-condenseerbare koolwaterstofgassen hadden een gewichtsverhouding van isobutaan ten opzichte van n-butaan van 0,2.

Dit voorbeeld laat een werkwijze zien voor het bereiden van een ruw product dat ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tot hoogstens 204 °C (400 °F), ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C, en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F). Tot de koolwaterstoffen die een kooktraject hadden tot lager dan 204 °C, behoren isoparaffinen en n-paraffinen, en de verhouding van dergelijke isoparaffinen ten opzichte van n-paraffinen was ten hoogste 1,4.

Het ruwe product bevatte kookpuntsverdelingen die overeenkomen met die van nafta, petroleum, diesel en VGO. Het ruwe product bevatte ten minste 0,001 gram nafta en het naftagedeelte van het ruwe product had een octaangetal van ten minste 70. Het naftagedeelte van het ruwe product had een benzeengehalte van ten hoogste 0,01 gram benzeen per gram nafta. Het naftagedeelte van het ruwe product bevatte ten hoogste 0,15 gram olefinen per gram nafta. Het naftagedeelte van het ruwe product bevatte ten minste 0,1 gram aromaten met een monocyclische ring per gram nafta.

1027780

Het ruwe product bevatte ten minste 0,001 gram petroleum. Het petroleumgedeelte van het ruwe product had een vriespunt van lager dan -30°C . Het petroleumgedeelte van het ruwe product bevatte aromaten, en het petroleumgedeelte van het ruwe product had een gehalte aan aromaten van ten minste 0,3 gram aromaten per gram petroleum. Het petroleumgedeelte van het ruwe product bevatte ten minste 0,2 gram aromaten met een monocyclische ring per gram petroleum.

Het ruwe product bevatte ten minste 0,001 gram diesel. De diesel fractie van het ruwe product bevatte aromaten, en de diesel fractie van het ruwe product had een gehalte aan aromaten van ten minste 0,4 gram aromaten per gram diesel.

Het ruwe product bevatte ten minste 0,001 gram VGO. Het VGO-gedeelte van het ruwe product bevatte aromaten, en de VGO had een gehalte aan aromaten van ten minste 0,5 gram aromaten per gram VGO.

Voorbeeld 3. Bereiding van een K-Fe-sulfidekatalysator in afwezigheid van een uit koolwaterstof bestaand verdunningsmiddel

Er werd een K-Fe-sulfidekatalysator bereid door het samenbrengen van 1000 g ijzeroxide en 173 g kaliumcarbonaat met 423 g gedeïoniseerd water, zodat een natte pasta werd gevormd. De natte pasta werd op de bij voorbeeld 1 beschreven wijze bewerkt, zodat het vaste tussenproduct werd gevormd. Het vaste tussenproduct werd onder uitoefening van een geringe kracht door een zeef van 40 mesh geduwd.

In tegenstelling tot bij voorbeeld 2, werd het vaste tussenproduct in afwezigheid van een uit koolwaterstof bestaand verdunningsmiddel met elementaire zwavel gemengd. Het vaste tussenproduct werd onder een atmosfeer

van argon in een handschoenkast gemengd met poedervormige elementaire zwavel, werd in een afgedichte cilinder van koolstofstaal gebracht, werd verwarmd tot 400 °C en werd gedurende 1 uur op 400 °C gehouden. De gesulfuriseerde katalysator werd als een vaste stof uit de reactor van koolstofstaal verwijderd. De kaliumijzersulfide-katalysator werd met behulp van een mortier en een stamper vermalen, zodat het verkregen katalysatorpoeder door een zeef van 40 mesh ging.

De verkregen kaliumijzersulfidekatalysator werd met behulp van röntgendiffractietechnieken geanalyseerd. Aan de hand van het röntgendiffractiespectrum werd vastgesteld dat de katalysator pyriet (FeS_2), ijzersulfide (FeS) en pyrrhotiet (Fe_{1-x}S) bevatte. Met behulp van röntgendiffractietechnieken werden er geen gemengde kaliumijzersulfideverbindingen of ijzeroxideverbindingen gevonden.

Voorbeeld 4. Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een K-Fe-sulfide-katalysator, bij een verhoogde verhouding van waterstofgas ten opzichte van ruwe voeding

De inrichting, de ruwe voeding en de reactieprocedure waren dezelfde als bij voorbeeld 2, alleen was de verhouding van waterstofgas ten opzichte van de ruwe voeding $16.000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ (100.000 SCFB). De op de bij voorbeeld 3 beschreven wijze bereide K-Fe-sulfide-katalysator (75,0 gram) werd in de reactor gebracht.

De eigenschappen van het ruwe product dat volgens deze werkwijze werd verkregen, zijn samengevat in Tabel 1 van FIG. 8 en in Tabel 3 van FIG. 10. Het gewichtspercentage VGO dat bij voorbeeld 4 werd verkregen, is groter dan het gewichtspercentage VGO dat bij voorbeeld 2 werd verkregen. Het gewichtspercentage destillaat dat bij

voorbeeld 4 werd verkregen, is kleiner dan het gewichts-
percentage destillaat dat bij voorbeeld 2 werd verkregen.
De API-dichtheid van het bij voorbeeld 4 verkregen
product is kleiner dan de API-dichtheid van het bij
5 voorbeeld 2 verkregen product. Een hogere API-dichtheid
wijst er op dat er koolwaterstoffen met een groter aantal
koolstofatomen werden bereid.

Na contact met de ruwe voeding werd de TMS-
katalysator in de reactor geanalyseerd. Bij deze analyse
10 werd gevonden dat de overgangsmetaalsulfidebevattende
katalysator nadat deze zich in aanwezigheid van de ruwe
voeding en waterstof had bevonden, $K_3Fe_{10}S_{14}$ bevatte.

Voorbeeld 5. TAP-test van een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -
katalysator en van de afzonderlijke anorganische zouten

15 Bij alle TAP-tests werd een monster van 300 mg met
een snelheid van 50 °C per minuut in een reactor van een
TAP-systeem verwarmd van kamertemperatuur (27 °C) tot
500 °C. De waterdamp en het koolstofdioxidegas die werden
afgegeven, werden gemeten met een massaspectrometer van
20 het TAP-systeem.

$K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator die werd gedragen op
alumina, liet bij 360 °C een stroomuitslag van meer dan
0,2 volt zien voor koolstofdioxide dat werd afgegeven
door de uit anorganisch zout bestaande katalysator, en
25 een stroomuitslag van 0,01 volt zien voor water dat werd
afgegeven door de uit anorganisch zout bestaande
katalysator. De minimale TAP-temperatuur, zoals bepaald
door de 10-log van de ionstroom uit te zetten tegen de
temperatuur, was 360 °C. FIG. 11 is een grafische
30 weergave van de grafieken van de 10-log van de ionstroom
van gasen die worden afgegeven door de
 $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator ("log (I)"), tegen de

temperatuur ("T"). De grafieken 168 en 170 zijn
10-logwaarden voor de ionstromen voor water en CO₂ dat
afgegeven is door de uit anorganisch zout bestaande
katalysator. Bij 360 °C treedt er een sterke inflectie op
5 van het water en het CO₂ dat door de uit anorganisch zout
bestaande katalysator wordt afgegeven.

Daarentegen vertonen de K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-
katalysator, het kaliumcarbonaat en het cesiumcarbonaat
bij 360 °C noch voor afgegeven water, noch voor afgegeven
10 koolstofdioxide een waarneembare inflectie van de stroom.

De aanzienlijke toename van de hoeveelheid gas die
door de K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator wordt afgegeven,
laat zien dat de uit anorganisch zout bestaande
katalysatoren die uit twee of meer verschillende
15 anorganische zouten bestaan, minder regelmatig gerang-
schikt kunnen zijn dan de afzonderlijke carbonaatzouten.
Voorbeeld 6. DSC-test van een uit anorganisch zout
bestaande katalysator en van afzonderlijke anorganische
zouten

20 Bij alle DSC-tests werd een monster van 10 mg met
een snelheid van 10 °C per minuut verwarmd tot 520 °C,
met een snelheid van 10 °C per minuut afgekoeld van
520 °C tot 0,0 °C, en vervolgens met een snelheid van
10,0 °C per minuut verwarmd van 0 °C tot 600 °C, waarbij
25 gebruik werd gemaakt van een differentiële scannende
calorimeter (DSC) Model DSC-7, vervaardigd door Perkin-
Elmer (Norwalk, Connecticut, U.S.A.).

DSC-analyse van een K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator
tijdens het voor de tweede maal verwarmen van het monster
30 liet zien dat het zoutmengsel een brede warmteovergang
vertoonde tussen 219 °C en 260 °C. Het middelste punt van
het temperatuurgebied was 250 °C. De oppervlakte onder de

warmte overgangscurve bleek na berekening -1,75 joules per gram te zijn. Er werd vastgesteld dat bij de minimale DSC-temperatuur van 219 °C onregelmatigheid van de kristallen begon op te treden.

5 In tegenstelling met deze resultaten werden er bij cesiumcarbonaat geen duidelijke warmteovergangen waargenomen.

10 DSC-analyse van een mengsel van Li_2CO_3 , Na_2CO_3 en K_2CO_3 tijdens de cyclus van het voor de tweede maal verwarmen liet zien dat het $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -mengsel tussen 390 °C en 400 °C een scherpe warmteovergang vertoonde. Het middelste punt van het temperatuurgebied was 385 °C. De oppervlakte onder de warmteovergangscurve bleek na berekening -182 joules per gram te bedragen. Er
15 werd vastgesteld dat de bewegelijkheid begon bij de minimale DSC-temperatuur van 390 °C. De scherpe warmteovergang wijst op een in hoofdzaak homogeen mengsel van zouten.

20 Voorbeeld 7. Test van het ionisch geleidingsvermogen ten opzichte van K_2CO_3 van een uit anorganisch zout bestaande katalysator of van een afzonderlijke anorganisch zout

Alle test werden uitgevoerd door 3,81 cm (1,5 inch) van de uit anorganisch zout bestaande katalysatoren of van de afzonderlijke anorganische zouten in een vat van kwarts te brengen met draden van platina of koper die van
25 elkaar gescheiden waren, maar zich in het monster bevonden, waarbij het vat van kwarts zich in een moffeloven bevond. De draden werden verbonden met een droge cel van 9,55 volt en met een stroombeperkende
30 weerstand van 220.000 ohm. De moffeloven werd verwarmd tot 600 °C en de stroom werd gemeten met behulp van een microampèremeter.

FIG. 12 is een grafische weergave van grafieken van de logaritme van de weerstand van het monster ten opzichte van de weerstand van kaliumcarbonaat (" $\log (r \text{ K}_2\text{CO}_3)$ ") tegen de temperatuur (" T "). De curven 172, 174, 176, 178 en 180 zijn grafieken van respectievelijk de weerstand van K_2CO_3 , de weerstand van CaO , de weerstand van een $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator, de weerstand van een $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator en de weerstand van een $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator.

CaO (curve 174) laat bij temperaturen in een gebied van 380-500 °C een betrekkelijke grote stabiele weerstand zien ten opzichte van K_2CO_3 (curve 172). Een stabiele weerstand wijst op een geordende structuur en/of op ionen die tijdens verwarmen niet de neiging hebben om uit elkaar te bewegen. De $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator, de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator en de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator (curven 176, 178 en 180) laten bij temperaturen in het gebied van 350-500 °C een scherpe afname van het weerstandsvermogen ten opzichte van K_2CO_3 zien. Een afname van het weerstandsvermogen wijst er over het algemeen op dat er stroomafgifte werd waargenomen tijdens het onder spanning brengen van de draden die zich in de uit anorganisch zout bestaande katalysator bevonden. De gegevens van FIG. 12 laten zien dat uit anorganisch zout bestaande katalysatoren bij temperaturen in het gebied van 350-600 °C over het algemeen beweeglijker zijn dan de zuivere anorganische zouten.

FIG. 13 is een grafische weergave van grafieken van de logaritme van de weerstand van een $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator ten opzichte van de weerstand van K_2CO_3 (" $\log (r \text{ K}_2\text{CO}_3)$ ") tegen de temperatuur (" T "). Curve 182

is een grafiek van de verhouding van de weerstand van een $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator ten opzichte van de weerstand van K_2CO_3 (curve 172) tegen de temperatuur tijdens het verwarmen van de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator. Na het verwarmen werd de $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator afgekoeld tot kamertemperatuur en vervolgens in de inrichting voor het meten van het geleidingsvermogen verwarmd. Curve 184 is een grafiek van de logaritme van de weerstand van een $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator ten opzichte van de weerstand van K_2CO_3 tegen de temperatuur tijdens verwarmen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator nadat deze was afgekoeld van 600 °C tot 25 °C. Het ionisch geleidingsvermogen van de opnieuw verwarmde $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator nam toe ten opzichte van het ionisch geleidingsvermogen van de oorspronkelijke $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator.

Aan de hand van het verschil in ionisch geleidingsvermogen van de uit anorganisch zout bestaande katalysator tijdens het voor de eerste maal verwarmen en het voor de tweede maal verwarmen, kan worden geconcludeerd dat de uit anorganisch zout bestaande katalysator bij afkoelen een andere vorm (een tweede vorm) aanneemt die niet gelijk is aan de vorm (een eerste vorm) voordat er enige vorm van verwarmen heeft plaatsgevonden.

Voorbeeld 8. Test van de stromingseigenschappen van een uit anorganisch zout bestaande katalysator

Er werd een 1-2 cm dikke laag poedervormige $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Rb}_2\text{CO}_3/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -katalysator in een schaal van kwarts gebracht. De schaal werd in een oven gezet en werd gedurende 1 uur verwarmd op 500 °C. Om de stromingseigenschappen van de katalysator te bepalen, werd de schaal na het verwarmen in de oven schuin gehouden. De

$K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator stroomde niet. Als er met een spatel op gedrukt werd, had de katalysator de consistentie van een toffee.

5 Daarentegen waren de afzonderlijke carbonaatzouten onder dezelfde omstandigheden vrij stromende poeders.

Onder dezelfde omstandigheden werd een $Na_2CO_3/K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator in de schaal vloeibaar en stroomde deze gemakkelijk (bijvoorbeeld net zoals water).
10 Voorbeelden 9-10: Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator en stoom

Behalve als er in de beschrijving variaties zijn weergegeven, werd bij de voorbeeld 9-27 de volgende inrichting gebruikt en de volgende algemene procedure
15 gevolgd.

Reactor: Een Hastelloy C Parr-autoclaaf (Parr model nr. 4567) van 250 ml met een werkdruk bij 500 °C van 35 MPa (5000 psi) werd voorzien van een mechanische roerder en een Gaumer-lint-verwarmingsinrichting van 800 watt met
20 een Eurotherm-regelinrichting die de autoclaaf met een nauwkeurigheid van ± 5 °C op een temperatuur van omgevingstemperatuur tot 625 °C kon houden, een inlaat-opening voor gas, een inlaatopening voor stoom, één uitlaatopening en thermokoppel om de binnentemperatuur op
25 te nemen. Voor het verwarmen werd de bovenkant van de autoclaaf geïsoleerd met glasdoek.

Toevoegvat: Er werd een toevoegvat (250 ml, vervaardigd van roestvrij staal 316) voorzien van een geregeld verwarmingssysteem, geschikte kleppen voor het
30 regelen van de hoeveelheid gas, een inrichting om de druk af te laten, thermokoppels, een drukmeter en een regelklep die bestand was tegen hoge temperaturen

(Swagelok Valve # SS-4UW) waarmee de stroming van een warme, viskeuze en/of onder druk gebrachte ruwe voeding geregeld kon worden in een gebied van de stromings-snelheid van 0-500 g/min. Nadat de ruwe voeding in het
5 toevoegvat gebracht was, werd de uitlaatkant van de regelklep die bestand was tegen hoge temperaturen, vastgemaakt aan de eerste inlaatopening van de reactor. Het toevoegvat werd voor het gebruik geïsoleerd.

Opvangen van het product: Damp die uitlaatopening
10 van de reactor uitkwam, werd opgevangen in een serie koude vallen met een steeds lagere temperatuur (dompelbuizen die waren verbonden met een serie uit roestvrij staal 316 vervaardigde vaten van 150 ml). In de koude vallen werd vloeistof uit de damp gecondenseerd,
15 waarbij er een gasstroom en een stroom vloeibaar condensaat werden gevormd. Voor zover nodig werd de stromingssnelheid van de damp die uit de reactor kwam en door de koude vallen ging, geregeld door gebruik te maken van een tegendrukregelaar. De stromingssnelheid en het
20 totale gasvolume van de gasstroom die de koude vallen verliet, werden gemeten door gebruik te maken van een vochttestmeter (Ritter Model # TG 05 Wet Test Meter). Na het verlaten van de vochttestmeter werd de gasstroom verzameld in een gaszak (een gasopvangzak van Tedlar) en
25 geanalyseerd. Het gas werd geanalyseerd door gebruik te maken van GC/MS (Hewlett-Packard model 5890, tegenwoordig Agilent model 5890; vervaardigd door Agilent Technologies, Zion Illinois, U.S.A.). De vloeibare condensaatstroom werd uit de koude vallen verwijderd en
30 werd gewogen. Het ruwe product en water werden van de vloeibare condensaatstromen gescheiden. Het ruwe product werd gewogen en geanalyseerd.

1027780

Procedure: Er werd Cerro Negro (137,5 gram) in het toevoegvat gebracht. De ruwe voeding had een API-dichtheid van 6,7. De ruwe voeding had per gram ruwe voeding een gehalte aan zwavel van 0,042 gram, een
5 gehalte van stikstof 0,011 gram en een totaal gehalte aan Ni/V van 0,009 gram. De ruwe voeding werd verwarmd tot 150 °C. De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator (31,39 gram) werd in de reactor gebracht.

De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator werd bereid door
10 het samenbrengen van 16,44 gram K_2CO_3 , 19,44 gram Rb_2CO_3 en 24,49 gram Cs_2CO_3 . De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator had een minimale TAP-temperatuur van 360 °C. De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator had een DSC-temperatuur van 250 °C. De afzonderlijke zouten (K_2CO_3 , Rb_2CO_3 en Cs_2CO_3)
15 vertoonden geen DSC-temperaturen in het gebied van 50-500 °C. Deze TAP-temperatuur is hoger dan de DSC-temperatuur van de uit anorganisch zout bestaande katalysator en lager dan de DSC-temperatuur van de afzonderlijke metaalcarbonaten.

20 De katalysator werd onder een stroom methaan van atmosferische druk van 250 cm³/min snel verwarmd tot 450 °C. Nadat de gewenste reactietemperatuur bereikt was, werd er met een snelheid van 0,4 ml/min stoom en met een snelheid van 250 cm³/min methaan aan de reactor toe-
25 gevoerd. De stoom en het methaan werden gedurende 2,6 uur, tijdens het toevoegen van de ruwe voeding aan de reactor, continu toegevoerd. De ruwe voeding werd gedurende 16 minuten in de reactor onder druk gebracht met 1,5 MPa (229 psi) CH₄. Nadat het toevoegen van de
30 ruwe voeding volledig was, bleef de overgebleven ruwe voeding (0,56 gram) in het toevoegvat achter. Tijdens het

toevoegen van de ruwe voeding werd een afname van de temperatuur tot 370 °C waargenomen.

5 Het katalysator/ruwevoedingmengsel werd verwarmd tot een reactietemperatuur van 450 °C en werd gedurende 2 uur op die temperatuur gehouden. Na twee uur werd de reactor afgekoeld en werd het verkregen residu/katalysatormengsel gewogen om het percentage cokes te bepalen dat tijdens de reactie gevormd was en/of niet verbruikt was.

10 Aan de hand van het verschil tussen het begingewicht van de katalysator en het gewicht van het cokes/katalysatormengsel kan worden berekend dat er in de reactor per gram ruwe voeding 0,046 gram cokes achterbleef. Het totaalproduct bevatte 0,87 gram ruw product met een gemiddelde API-dichtheid van 13, en gas. Het gas bevatte
15 niet-gereageerd CH₄, waterstof, C₂- en C₄-C₆-koolwaterstoffen en CO₂ (0,08 gram CO₂ per gram gas).

Het ruwe product bevatte per gram ruw product 0,01 gram zwavel en in totaal 0,000005 gram Ni en V. Het ruwe product werd niet verder geanalyseerd.

20 Bij voorbeeld 10 waren de reactieprocedures, de omstandigheden, de ruwe voeding en de katalysator dezelfde als bij voorbeeld 9. Het ruwe product van voorbeeld 10 werd geanalyseerd om het kooktraject van het ruwe product te bepalen. Het ruwe product bevatte per
25 gram ruw product 0,14 gram nafta, 0,19 gram destillaat en 0,45 gram VGO, en had een gehalte aan residu van 0,001 gram, en bevatte een niet aantoonbare hoeveelheid cokes.

De voorbeelden 9 en 10 laten zien dat het contact van de ruwe voeding met een bron van waterstof in
30 aanwezigheid van ten hoogste 3 gram katalysator per 100 gram ruwe voeding, een totaalproduct geeft dat een ruw product bevat dat bij STP een vloeibaar mengsel is. Het ruwe product had een gehalte aan residu van ten

hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding. Het ruwe product had een gehalte aan zwavel en een totaal gehalte aan Ni/V dat ten hoogste 90% was van het gehalte aan zwavel en het gehalte aan Ni/V van de ruwe voeding.

Het ruwe product bevatte ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot ten hoogste 200 °C, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 200-300 °C en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400-538 °C (1000 °F).

Voorbeelden 11-12: Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator en stoom

De reactieprocedures, de omstandigheden en de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator van de voorbeelden 11 en 12 waren dezelfde als bij voorbeeld 9, alleen werd er 130 gram ruwe voeding (Cerro Negro) en 60 gram van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator gebruikt. Bij voorbeeld 11 werd methaan als de bron van waterstof gebruikt. Bij voorbeeld 12 werd waterstofgas als de bron van waterstof gebruikt. In FIG. 14 is een grafische weergave weergegeven van de hoeveelheden niet-condenseerbaar gas, ruw product en cokes. De staven 186 en 188 stellen het gew.% bereide cokes voor, de staven 190 en 192 stellen het gew.% bereide vloeibare koolwaterstoffen voor en de staven 194 en 196 stellen het gew.% bereid gas voor, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding.

Bij voorbeeld 11 werd er 93 gew.% van het ruwe product (staaf 192), 3 gew.% gas (staaf 196) en 4 gew.% cokes (staaf 188) bereid, betrokken op het gewicht van de Cerro Negro.

Bij voorbeeld 12 werd er 12,84 gew.% van het ruwe product (staaf 190), 7 gew.% gas (staaf 194) en 9 gew.% cokes (staaf 186) bereid, betrokken op het gewicht van de Cerro Negro.

5 Bij de voorbeelden 11 en 12 wordt het gebruik van methaan als bron van waterstof vergeleken met het gebruik van waterstofgas als bron van waterstof. Het bereiden en/of transporteren van methaan is over het algemeen minder duur dan het bereiden en/of transporteren van waterstof, zodat een werkwijze waarbij methaan gebruikt
10 wordt, gewenst is. Aangetoond wordt dat methaan bij het in contact brengen van een ruwe voeding in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator, zodat een totaalproduct wordt verkregen, even effectief is als waterstof.

15 Voorbeelden 13-14: Bereiding van een ruw product met een gekozen API-dichtheid

De inrichting, de reactieprocedure en de uit anorganisch zout bestaande katalysator waren dezelfde als
20 bij voorbeeld 9, alleen werd de reactordruk gevarieerd.

Bij voorbeeld 13 was de reactordruk tijdens het in contact brengen 0,1 MPa (14,7 psi). Er werd een ruw product verkregen met een API-dichtheid bij 15,5 °C van 25. Het totaalproduct bevatte koolwaterstoffen met een
25 verdeling van het aantal koolstofatomen in het gebied van 5 tot 32 (zie curve 198 van FIG. 15).

Bij voorbeeld 14 was de reactordruk tijdens het in contact brengen 3,4 MPa (514,7 psi). Er werd een ruw product verkregen met een API-dichtheid bij 15,5 °C van 30 51,6. Het totaalproduct bevatte koolwaterstoffen met een verdeling van het aantal koolstofatomen in het gebied van 5 tot 15 (zie curve 200 van FIG. 15).

Deze voorbeelden laten werkwijzen zien voor het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator bij verschillende drukken in contact brengen van de ruwe voeding met waterstof, zodat een ruw product met een gekozen API-dichtheid wordt verkregen. Door het variëren van de druk werd een ruw product met een hogere of lagere API-dichtheid bereid.

Voorbeelden 15-16: Contact van een ruwe voeding in aanwezigheid van een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator of siliciumcarbide, in afwezigheid van een uitwendige bron van waterstof

Bij de voorbeelden 15 en 16 waren de inrichting, de ruwe voeding en de reactieproducten dezelfde als bij voorbeeld 9, alleen werden de ruwe voeding en de katalysator (of siliciumcarbide) tegelijkertijd direct in de reactor gebracht. Er werd koolstofdioxide (CO_2) als dragergas gebruikt. Bij voorbeeld 15 werd 138 gram Cerro Negro samengebracht met 60,4 gram van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator (dezelfde katalysator als bij voorbeeld 9). Bij voorbeeld 16 werd 132 gram Cerro Negro samengebracht met 83,13 gram siliciumcarbide (40 mesh, Stanford Materials: Aliso Viejo, CA). Er wordt aangenomen dat een dergelijk siliciumcarbide onder de in dit octrooischrift beschreven werkwijzenomstandigheden een geringe, of helemaal geen, katalytische werking vertoont.

Bij alle voorbeelden werd het mengsel in een tijdsbestek van 2 uur verwarmd tot een reactietemperatuur van 500 °C. Het CO_2 werd met een snelheid van 100 cm³/min aan de reactor toegevoerd. Uit de reactor afkomstige damp werd verzameld in koude vallen en in een gaszak, waarbij gebruik werd gemaakt van een tegendruk van 3,2 MPa (479,7 psi). Het uit de koude val afkomstige ruwe product werd gestabiliseerd en geanalyseerd.

Bij voorbeeld 15 werd door contact van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator onder de atmosfeer van koolstofdioxide, 36,82 gram (26,68 gew.%, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding) van een kleurloze koolwaterstof met een API-dichtheid van ten minste 50 bereid.

Bij voorbeeld 16 werd door contact van de ruwe voeding met de uit anorganisch zout bestaande katalysator onder de atmosfeer van koolstofdioxide, 15,78 gram (11,95 gew.%, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding) van een kleurloze koolwaterstof met een API-dichtheid van 12 bereid.

Hoewel de opbrengst bij voorbeeld 15 gering is, verloopt het in situ vormen van een bron van waterstof in aanwezigheid van de uit anorganisch zout bestaande katalysator beter dan het in situ vormen van waterstof onder niet-katalytische omstandigheden. De opbrengst aan ruw product bij voorbeeld 16 is de helft van de opbrengst aan ruw product bij voorbeeld 15. Voorbeeld 15 laat ook zien dat er tijdens contact van de ruwe voeding in aanwezigheid van het anorganische zout, en zonder dat er een bron van waterstofgas aanwezig is, ook waterstof wordt gevormd.

Voorbeelden 17-20: Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator, calciumoxide en siliciumcarbide bij atmosferische omstandigheden

De inrichting, de reactieprocedure, de ruwe voeding en de uit anorganisch zout bestaande katalysator waren dezelfde als bij voorbeeld 9, alleen werd de Cerro Negro direct in de reactor gebracht in plaats van dat deze werd toegevoegd door middel van het toevoegvat, en werd waterstofgas gebruikt als de bron van waterstof. Tijdens

het in contact brengen was de reactordruk 0,101 MPa (14,7 psi). De stromingssnelheid van waterstofgas bedroeg 250 cm³/min. De reactietemperaturen, de stroomsnelheden van de stoom en de percentages ruw product, gas en cokes zijn weergegeven in Tabel 4 van FIG. 16.

Bij de voorbeelden 17 en 18 werd de K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator gebruikt. Bij voorbeeld 17 was de contacttemperatuur 375 °C. Bij voorbeeld 18 bevond de contacttemperatuur zich in het temperatuurgebied van 500-600 °C.

Zoals blijkt uit Tabel 4 (FIG. 16), nam bij de voorbeelden 17 en 18, als de temperatuur werd verhoogd van 375 °C tot 500 °C, de vorming van gas toe van 0,02 gram tot 0,05 gram per gram totaalproduct. Bij de hogere temperatuur nam de vorming van cokes echter af van 0,17 gram cokes tot 0,09 gram cokes per gram ruwe voeding. Het gehalte aan zwavel van het ruwe product nam bij de hogere temperatuur ook af van 0,01 gram tot 0,008 gram zwavel per gram ruw product. Beide producten hadden een H/C van 1,8.

Bij voorbeeld 19 werd een ruwe voeding onder omstandigheden die overeenkomen met de omstandigheden zoals beschreven bij voorbeeld 18, in contact gebracht met CaCO₃. De percentages ruw product, gas en cokes die verkregen werden, zijn weergegeven in Tabel 4 van FIG. 16. De vorming van gas nam bij voorbeeld 19 toe ten opzichte van de vorming van gas bij voorbeeld 18. Het van zwavel ontdoen van de ruwe voeding was niet even effectief als bij voorbeeld 18. Het bij voorbeeld 19 gevormde ruwe product bevatte per gram ruw product 0,01 gram zwavel, vergeleken met een zwavelgehalte van 0,008

gram zwavel per gram ruw product voor het ruwe product dat werd bereid bij voorbeeld 18.

Voorbeeld 20 is een vergelijkend voorbeeld voor voorbeeld 18. Bij voorbeeld 20 werd er in plaats van de
5 uit anorganisch zout bestaande katalysator, 83,13 gram siliciumcarbide in de reactor gebracht. De vorming van gas en de vorming van cokes namen bij voorbeeld 20 aanzienlijk toe ten opzichte van de vorming van gas en de vorming van cokes bij voorbeeld 18. Onder deze niet-
10 katalytische omstandigheden werden er 0,22 gram cokes per gram ruw product, 0,25 gram niet-condenseerbaar gas en 0,5 gram ruw product gevormd. Het bij voorbeeld 20 bereide ruwe product bevatte 0,036 gram zwavel per gram ruw product, vergeleken met 0,01 gram zwavel per gram ruw
15 product dat was bereid bij voorbeeld 18.

Deze voorbeelden laten zien dat de bij de voorbeelden 17 en 18 gebruikte katalysatoren verbeterde resultaten geven ten opzichte van niet-katalytische omstandigheden en gebruikelijke metaalzouten. Bij 500 °C
20 en een stromingssnelheid van waterstof van 250 cm³/min waren de hoeveelheden cokes en niet-condenseerbaar gas aanzienlijk kleiner dan de hoeveelheden cokes en niet-condenseerbaar gas die werden bereid onder niet-katalytische omstandigheden.

25 Bij de voorbeelden waarbij gebruik werd gemaakt van uit anorganische zout bestaande katalysatoren (zie de voorbeelden 17-18 van Tabel 4, FIG. 16) werd een afname gevonden van het gewichtspercentage bereid gas ten opzichte van het bereide gas dat was gevormd tijdens het
30 controle-experiment (bijvoorbeeld voorbeeld 20 van Tabel 4, FIG. 16). Aan de hand van de hoeveelheid koolwaterstoffen in het bereide gas wordt geschat dat ten hoogste 20 gew.%, ten hoogste 15 gew.%, ten hoogste 10 gew.%, ten

hoogste 5 gew.%, of helemaal niets, van de ruwe voeding thermisch gekraakt wordt, waarbij de gewichtspercentages zijn betrokken op de totale hoeveelheid ruwe voeding die in contact wordt gebracht met een bron van waterstof.

- 5 Voorbeelden 21 en 22: Contact van een ruwe voeding met een gasvormige bron van waterstof in aanwezigheid van water en een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator of siliciumcarbide

10 De inrichtingen van de voorbeelden 21 en 22 waren dezelfde al bij voorbeeld 9, alleen werd waterstofgas gebruikt als de bron van waterstof. Bij voorbeeld 21 werd 130,4 gram Cerro Negro samengebracht met 30,88 gram van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator, zodat een ruw mengsel werd gevormd. Bij voorbeeld 22 werd 139,6 gram Cerro
15 Negro samengebracht met 80,14 gram siliciumcarbide, zodat het ruwevoedingmengsel werd gevormd.

 Het ruwevoedingmengsel werd direct aan de reactor toegevoerd. Tijdens het verwarmen en tijdens het wachten werd het waterstofgas met een snelheid van $250 \text{ cm}^3/\text{min}$
20 aan de reactor toegevoerd. De ruwe voeding werd in een tijdsbestek van 1,5 uur verwarmd tot 300°C en werd gedurende 1 uur op 300°C gehouden. De reactietemperatuur werd in een tijdsbestek van 1 uur verhoogd tot 400°C en werd gedurende 1 uur op 400°C gehouden. Nadat de
25 reactietemperatuur 400°C bereikt had, werd er samen met het waterstofgas, met een snelheid van $0,4 \text{ g/minuut}$ water in de reactor gebracht. Tijdens de resterende verwarmings- en wachtperiodes werd er water en waterstof aan de reactor toegevoerd. Nadat het reactiemengsel op
30 400°C was gehouden, werd de reactietemperatuur verhoogd tot 500°C en gedurende 2 uur op 500°C gehouden. Van de reactor afkomstige damp werd verzameld in koude vallen en

in een gaszak. Uit de koude vallen afkomstig vloeibaar product werd gestabiliseerd en geanalyseerd.

5 Bij voorbeeld 21 werden als damp die werd gevormd bij het contact van de ruwe voeding met de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator onder de atmosfeer van waterstof, 86,17 gram (66,1 gew.%, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding) van een donkerroodbruine koolwaterstof-vloeistof (ruw product) en water (97,5 g) verkregen.

10 Bij voorbeeld 22 kwam er waterdamp en een kleine hoeveelheid gas uit de reactor. De reactor werd bekeken en er werd een donkerbruine viskeuze koolwaterstof-vloeistof uit de reactor verwijderd. Er werd minder dan 50 gew.% van de donkerbruine viskeuze vloeistof bereid door contact van de ruwe voeding met siliciumcarbide
15 onder de atmosfeer van waterstof. Bij voorbeeld 21 werd een toename van de opbrengst aan ruw product van 25% verkregen ten opzichte van de opbrengst aan ruw product bij voorbeeld 22.

Voorbeeld 21 liet een verbetering van de
20 eigenschappen van het ruwe product zien dat was bereid door gebruik te maken van in dit octrooischrift beschreven werkwijzen ten opzichte van de eigenschappen van een ruw product dat was bereid door gebruik te maken van warm water. Het ruwe product van voorbeeld 21 had met
25 name een lager kookpunt dan het ruwe product van voorbeeld 22, hetgeen bleek uit het feit dat het ruwe product dat bij voorbeeld 22 bereid werd, niet in de vorm van een damp bereid kon worden. Met het oog werd bepaald dat het ruwe product dat bij voorbeeld 21 bereid was,
30 betere stromingseigenschappen had dan het ruwe product dat bij voorbeeld 22 bereid was.

Voorbeelden 23-24: Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een

K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator, waarbij een ruw product wordt verkregen met een groter volume dan het volume van een ruw product dat onder niet-katalytische omstandigheden bereid wordt

5 De inrichting, de ruwe voeding, de anorganische katalysator en de reactieprocedure waren dezelfde als beschreven bij voorbeeld 9, alleen werd de ruwe voeding direct in de reactor gebracht en werd er waterstofgas gebruikt als de bron van waterstof. De ruwe voeding
10 (Cerro Negro) had bij 15,5 °C een API-dichtheid van 6,7 en een dichtheid van 1,02 g/ml.

Bij voorbeeld 23 werden 102 gram van de ruwe voeding (100 ml ruwe voeding) en 31 gram K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator in de reactor gebracht. Er werd een ruw
15 product (87,6 gram) bereid dat bij 15,5 °C een API-dichtheid van 50 en een dichtheid van 0,7796 g/ml had (112 ml).

Bij voorbeeld 24 werden 102 gram ruwe voeding (100 ml ruwe voeding) en 80 gram siliciumcarbide in de reactor
20 gebracht. Er werd een ruw product (70 gram) bereid dat bij 15,5 °C een API-dichtheid van 12 en een dichtheid van 0,9861 g/ml had (70 ml).

Onder deze omstandigheden was het volume van het product dat bij voorbeeld 23 bereid werd, ongeveer 10%
25 groter dan het volume van de ruwe voeding. Het volume van het ruwe product dat bij voorbeeld 24 bereid werd, was aanzienlijk kleiner (40% kleiner) dan het volume van het ruwe product dat bij voorbeeld 23 bereid werd. Een aanzienlijke toename van het volume van het product maakt
30 het voor de producent mogelijk om een groter volume ruw product per volume toegevoerde ruwe olie te vormen.

Voorbeeld 25. Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator, zwavel en cokes

5 De inrichting en de reactieprocedure waren dezelfde als bij voorbeeld 9, alleen werd de stoom met 300 $cm^3/minuut$ in de reactor gebracht. De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator werd bereid door het samenbrengen van 27,2 gram K_2CO_3 , 32,2 gram Rb_2CO_3 en 40,6 gram Cs_2CO_3 .

10 De ruwe voeding (130,35 gram) en de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator (31,6 gram) werden in de reactor gebracht. De Cerro Negro ruwe olie bevatte per gram ruwe voeding in totaal 0,04 gram aromaten met een kooktraject tussen 149-260 °C (300-500 °F), in totaal 0,000640 gram nikkel en vanadium, 0,042 gram zwavel en 0,56 gram residu. De API-dichtheid van de ruwe voeding was 6,7.

15 Contact van de ruwe voeding met methaan in aanwezigheid van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator gaf per gram ruwe voeding 0,95 gram totaalproduct en 0,041 gram cokes.

20 Het totaalproduct bevatte per gram totaalproduct 0,91 gram ruw product en 0,028 gram koolwaterstofgas. De totale verzamelde hoeveelheid gas bevatte per mol gas 0,16 mol waterstof, 0,045 mol koolstofdioxide en 0,025 mol C_2 - en C_4 - C_6 -koolwaterstoffen, bepaald door middel van GC/MS. Het restant van het gas bestond uit

25 methaan, lucht, koolstofmonoxide en een spoor (0,004 mol) verdampt ruw product.

30 Het ruwe product werd geanalyseerd door gebruik te maken van een combinatie van gaschromatografie en massaspectrometrie. Het ruwe product bevatte een mengsel van koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 100-538 °C. Het totale vloeibare productmengsel bevatte 0,006 gram ethylbenzeen (een verbinding met een monocyclische

ring, met een kookpunt bij 0,101 MPa van 136,2 °C) per gram mengsel. Dit product kon in de ruwe voeding niet worden aangetoond.

5 De gebruikte katalysator ("de eerste gebruikte katalysator") werd uit de reactor verwijderd, werd gewogen en werd vervolgens geanalyseerd. Het gewicht van de eerste gebruikte katalysator was toegenomen van 31,6 gram tot een totaalgewicht van 37,38 gram (een toename van 18 gew.%, betrokken op het gewicht van de
10 oorspronkelijke $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator). De eerste gebruikte katalysator bevatte per gram gebruikte katalysator 0,15 gram extra cokes, 0,0035 gram zwavel, 0,0014 gram Ni/V en 0,845 gram $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$.

15 Er werd extra ruwe voeding (152,71 gram) in contact gebracht met de eerste gebruikte katalysator (36,63 gram), waarbij na verliezen 150 gram gewonnen totaalproduct werd verkregen. Het totaalproduct bevatte per gram totaalproduct 0,92 gram vloeibaar ruw product, 0,058 gram extra cokes en 0,017 gram gas. Het gas bevatte
20 per mol gas 0,18 mol waterstof, 0,07 gram koolstofdioxide en 0,035 mol C_2-C_6 -koolwaterstoffen. Het restant van het gas bestond uit methaan, stikstof, een beetje lucht en sporen van verdampt olieproduct (<1 mol%).

Het ruwe product bevatte een mengsel van koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 100-538 °C. Het
25 gedeelte van het mengsel met een kooktraject onder de 149 °C bevatte per mol van de totale hoeveelheid vloeibare koolwaterstoffen 0,018 mol% ethylbenzeen, 0,04 mol% toluen, 0,03 mol% metaxyleen en 0,060 mol% paraxyleen (verbindingen met een monocyclische ring met
30 een kookpunt bij 0,101 MPa van lager dan 149 °C). Deze

producten konden in de ruwe voeding niet worden aangetoond.

5 De gebruikte katalysator ("de tweede gebruikte katalysator") werd uit de reactor verwijderd, werd gewogen en werd vervolgens geanalyseerd. Het gewicht van de tweede gebruikte katalysator was toegenomen van 36,63 gram tot een totaalgewicht van 45,44 gram (een toename van 43 gew.%, betrokken op het gewicht van de oorspronkelijke $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator). De tweede
10 gebruikte katalysator bevatte per gram van de tweede gebruikte katalysator 0,32 gram cokes en 0,01 gram zwavel.

Er werd extra ruwe voeding (104 gram) in contact gebracht met de tweede gebruikte katalysator (44,84
15 gram), waarbij per gram ruwe voeding 104 gram totaalproduct en 0,114 gram cokes werden verzameld. Aangezien 104,1 gram van de 133 gram ruwe voeding die werd overgebracht, ruwe voeding was, werd een gedeelte van de cokes toegeschreven aan cokesvorming in het
20 toevoegvat ten gevolge van oververhitting van het toevoegvat.

Het totaalproduct bevatte per gram totaalproduct 0,86 gram ruw product en 0,025 gram koolwaterstofgas. De totale hoeveelheid gas bevatte per mol gas 0,18 mol
25 waterstof, 0,052 mol koolstofdioxide en 0,03 mol C_2-C_6 -koolwaterstoffen. Het restant van het gas bestond uit methaan, lucht, koolstofmonoxide, waterstof en een spoor verdampte olie.

Het ruwe product bevatte een mengsel van koolwater-
30 stoffen met een kooktraject tussen 100-538 °C. Het gedeelte van het mengsel met een kooktraject onder de 149 °C bevatte per gram koolwaterstofmengsel 0,021 gram ethylbenzeen, 0,027 gram toluen, 0,042 gram metaxyleen

en 0,020 gram paraxyleen, zoals hierboven bepaald door middel van GC/MS.

De gebruikte katalysator ("de derde gebruikte katalysator") werd uit de reactor verwijderd, werd
5 gewogen en werd vervolgens geanalyseerd. Het gewicht van de derde gebruikte katalysator was toegenomen van 44,84 gram tot in totaal 56,59 gram (een toename van 79 gew.%, betrokken op het gewicht van de oorspronkelijke $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator). Er werd een uitvoerige
10 elementenanalyse van de derde gebruikte katalysator uitgevoerd. De derde gebruikte katalysator bevatte per gram extra stof 0,90 gram koolstof, 0,028 gram waterstof, 0,0025 gram zuurstof, 0,046 gram zwavel, 0,017 gram stikstof, 0,0018 gram vanadium, 0,0007 gram nikkel,
15 0,0015 gram ijzer en 0,00025 gram chloride, waarbij het restant bestond uit andere overgangsmetalen zoals chroom, titaan en zirkonium.

Zoals aangetoond door dit voorbeeld, hebben cokes, zwavel en/of metalen die zijn afgezet op en/of in de uit
20 anorganisch zout bestaande katalysator, geen effect op de totale opbrengst aan ruw product (bij elke keer uitvoeren ten minste 80%) dat wordt bereid door contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van de uit anorganisch zout bestaande katalysator. Het
25 ruwe product had in het gedeelte met een kooktraject onder de 149 °C een gehalte aan monocyclische aromaten dat ten minste 100 maal het gehalte aan monocyclische aromaten van de ruwe voeding was.

Bij de drie keer uitvoeren was de gemiddelde
30 opbrengst aan ruw product (betrokken op het gewicht van de ruwe voeding) 89,7 gew.%, met een standaarddeviatie van 2,6%; was de gemiddelde opbrengst aan cokes 7,5 gew.% (betrokken op het gewicht van de ruwe voeding), met een

gemiddelde afwijking van 2,7%, en bedroeg het gemiddelde gewicht van de gasvormige gekraakte koolwaterstoffen 2,3 gew.% (betrokken op het gewicht van de ruwe voeding), met een standaarddeviatie van 0,46%. De betrekkelijk grote standaarddeviatie bij zowel het vloeibare product als de cokes werd veroorzaakt door de derde proef waarbij de temperatuurregelaar van het toevoervat niet goed werkte, waardoor de ruwe voeding in het toevoegvat oververhit raakte. Desondanks is er zelfs van de grote hoeveelheden cokes die bij de test aanwezig waren, geen duidelijk nadelig effect op de activiteit van het katalysatorsysteem waar te nemen.

De verhouding van de hoeveelheid C₂-olefinen ten opzichte van de totale hoeveelheid C₂-koolwaterstoffen was 0,19. De verhouding van de hoeveelheid C₃-olefinen ten opzichte van de totale hoeveelheid C₃-koolwaterstoffen, was 0,4. De verhouding van de hoeveelheid alfa-olefinen ten opzichte van de hoeveelheid inwendige olefinen van de C₄-koolwaterstoffen was 0,61. De cis/transverhouding van de C₄-olefinen was 6,34. Deze verhouding was aanzienlijk hoger dan thermodynamisch voorspelde cis/transverhouding van C₄-olefinen van 0,68. De verhouding van alfa-olefinen ten opzichte van inwendige olefinen van de C₅-koolwaterstoffen was 0,92. Deze verhouding was groter dan de thermodynamisch voorspelde verhouding van C₅-alfa-olefinen ten opzichte van inwendige C₅-olefinen van 0,194. De cis/transverhouding van de C₅-olefinen was 1,25. Deze verhouding was groter dan thermodynamisch voorspelde cis/transverhouding van C₅-olefinen van 0,9.

Voorbeeld 26: Contact van een ruwe voeding met een betrekkelijk hoog gehalte aan zwavel, met een bron van

waterstof in aanwezigheid van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -
katalysator

De inrichting en de reactieprocedure waren dezelfde als beschreven bij voorbeeld 9, alleen werden de ruwe
5 voeding, methaan en stoom continu aan de reactor toegevoerd. Het gehalte aan voeding in de reactor werd in de gaten gehouden door gebruik te maken van de verandering van het gewicht van de reactor. Er werd continu met een snelheid van $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ methaangas aan
10 de reactor toegevoerd. Er werd continu met een snelheid van 6 g/min stoom aan de reactor toegevoerd.

De uit anorganisch zout bestaande katalysator werd bereid door het samenbrengen van $27,2 \text{ gram } K_2CO_3$, $32,2 \text{ gram } Rb_2CO_3$ en $40,6 \text{ gram } Cs_2CO_3$. De $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator ($59,88 \text{ gram}$) werd in de reactor
15 gebracht.

In het toevoegvat werd een ruwe voeding (Lloydminster-bitumen, Canada) met een API-dichtheid van $9,4$, een gehalte aan zwavel van $0,02 \text{ gram}$ zwavel en een
20 gehalte aan residu van $0,40 \text{ gram}$, per gram ruwe voeding, verwarmd tot 150°C . In een poging om het gehalte aan vloeibare ruwe voeding op 50% van het volume van de reactor te houden, werd de warme bitumen met een snelheid van $10,5 \text{ g/min}$ continu vanuit het toevoegvat aan de
25 reactor toegevoerd, maar de snelheid was onvoldoende om dat gehalte te handhaven.

Het mengsel van methaan/stoom/ruwe voeding werd bij een inwendige temperatuur van de reactor van 456°C met de katalysator in contact gebracht. Het contact van het
30 mengsel van methaan/stoom/ruwe voeding met de katalysator gaf een totaalproduct (bij dit voorbeeld in de vorm van damp die uit de reactor werd afgevoerd).

In een tijdsbestek van langer dan 6 uur werd in totaal 1640 gram ruwe voeding verwerkt. Aan de hand van het verschil in het begingewicht van de katalysator en het gewicht van het residu/katalysatormengsel kon worden
5 vastgesteld dat er per gram ruwe voeding 0,085 gram cokes in de reactor achterbleef. Bij het contact van de ruwe voeding met methaan, in aanwezigheid van de $K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$ -katalysator, werd 0,93 gram totaalproduct per gram ruwe voeding gevormd. Het totaalproduct bevatte per gram
10 totaalproduct 0,03 gram gas en 0,97 gram ruw product, exclusief de hoeveelheid methaan en water die bij de reactie gebruikt werden.

Het gas bevatte per gram gas 0,014 gram waterstof, 0,018 gram koolstofmonoxide, 0,08 gram koolstofdioxide, 0,13 gram waterstofsulfide en 0,68 gram niet-
15 condenseerbare koolwaterstoffen. Aan de hand van de gevormde hoeveelheid waterstofsulfide kan worden geschat dat het zwavelgehalte van de ruwe voeding met 18 gew.% verminderd was. Zoals blijkt bij dit voorbeeld, werden
20 waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide bereid. De molaire verhouding van koolstofmonoxide ten opzichte van koolstofdioxide was 0,4.

De C_2 - C_5 -koolwaterstoffen bevatten per gram koolwaterstoffen 0,30 gram C_2 -verbindingen, 0,32 gram C_3 -
25 verbindingen, 0,26 gram C_4 -verbindingen en 0,10 gram C_5 -verbindingen. De gewichtsverhouding van isopentaaan ten opzichte van n-pentaaan van de niet-condenseerbare koolwaterstoffen was 0,3. De gewichtsverhouding van isobutaan ten opzichte van n-butaan van de niet-
30 condenseerbare koolwaterstoffen was 0,189. De C_4 -verbindingen hadden, per gram C_4 -verbindingen, een butadieengehalte van 0,003 gram. De gewichtsverhouding van C_4 -alfa-olefinen ten opzichte van C_4 -inwendige-

olefinen was 0,75. De gewichtsverhouding van C₅-alfa-olefinen ten opzichte van inwendige C₅-olefinen was 1,08.

De gegevens van voorbeeld 25 laten zien dat het continu, met dezelfde katalysator, in aanwezigheid van cokes, verwerken van een ruwe voeding met een betrekkelijk hoog gehalte aan zwavel, de activiteit van de uit anorganisch zout bestaande katalysator niet deed afnemen, en een ruw product gaf dat geschikt is om getransporteerd te worden.

Voorbeeld 27: Contact van een ruwe voeding met een bron van waterstof in aanwezigheid van een K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator en cokes

De inrichting en de reactieprocedure werden gebruikt onder gebruikmaking van dezelfde omstandigheden als beschreven bij voorbeeld 26. De K₂CO₃/Rb₂CO₃/Cs₂CO₃-katalysator (56,5 gram) werd in de reactor gebracht. Er werd in een tijdsbestek van 6 uur in totaal 2550 gram ruwe voeding verwerkt. Aan de hand van het verschil tussen het begingewicht van de katalysator en het gewicht van het residu/katalysatormengsel werd vastgesteld dat er, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding, 0,114 gram cokes per gram ruwe voeding in de reactor achterbleef. Er werd in totaal 0,89 gram totaalproduct per gram ruwe voeding gevormd. Het totaalproduct bevatte per gram totaalproduct 0,04 gram gas en 0,96 gram ruwe voeding, exclusief de hoeveelheid methaan en water die bij de reactie gebruikt werden.

Het gas bevatte per gram gas 0,021 gram waterstof, 0,018 gram koolstofmonoxide, 0,052 gram koolstofdioxide, 0,18 gram waterstofsulfide en 0,65 gram niet-condenseerbare koolwaterstoffen. Aan de hand van de bereide hoeveelheid waterstofsulfide kan worden geschat dat het zwavelgehalte van de ruwe voeding met 14 gew. %

verminderd was, betrokken op het gewicht van de ruwe voeding. Zoals weergegeven bij dit voorbeeld, werden waterstof, koolstofmonoxide en koolstofdioxide bereid. De molaire verhouding van koolstofmonoxide ten opzichte van koolstofdioxide was 0,6.

De C₂-C₆-koolwaterstoffen bevatten per gram C₂-C₆-koolwaterstoffen 0,44 gram C₂-verbindingen, 0,31 gram C₃-verbindingen, 0,19 gram C₄-verbindingen en 0,068 gram C₅-verbindingen. De gewichtsverhouding van isopentaaan ten opzichte van n-pentaaan van de niet-condenseerbare koolwaterstoffen was 0,25. De gewichtsverhouding van isobutaan ten opzichte van n-butaan van de niet-condenseerbare koolwaterstoffen was 0,15. De C₄-verbindingen hadden, per gram C₄-verbindingen, een butadieengehalte van 0,003 gram.

Door dit voorbeeld wordt aangetoond dat het herhaaldelijk met dezelfde katalysator (56,5 gram), in aanwezigheid van cokes verwerken van een ruwe voeding met een betrekkelijk hoog gehalte aan zwavel (2550 gram ruwe voeding), de activiteit van de uit anorganisch zout bestaande katalysator niet deed afnemen, en een ruw product gaf dat geschikt was om getransporteerd te worden.

Aan de hand van deze beschrijving zullen de vakman verdere modificaties en andere uitvoeringsvormen van verschillende aspecten van de uitvinding duidelijk worden. Derhalve dient deze beschrijving slechts als illustrerend beschouwd te worden en heeft deze beschrijving als doel het aan de vakman duidelijk maken hoe de uitvinding in zijn algemeenheid kan worden uitgevoerd. Het dient duidelijk te zijn dat de in dit octrooischrift weergegeven en beschreven vormen van de uitvinding geïnterpreteerd dienen te worden als

voorbeelden van uitvoeringsvormen. Zoals de vakman aan de hand van de beschrijving van de uitvinding duidelijk zal zijn, kunnen de in dit octrooischrift geïllustreerde en beschreven elementen en stoffen vervangen worden door
5 andere elementen en stoffen, kunnen gedeeltes en werkwijzen worden omgedraaid en kunnen bepaalde kenmerken van de uitvinding afzonderlijk toegepast worden. De in dit octrooischrift beschreven elementen kunnen veranderd worden zonder af te wijken van de geest en het kader van
10 de uitvinding zoals beschreven in de volgende conclusies.

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende:

5 het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout
bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe
voeding met een bron van waterstof, zodat er een
totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat,
waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een
vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte
aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram
10 ruwe voeding, en waarbij de uit anorganisch zout
bestaande katalysator een inflectie van het afgegeven gas
vertoont, bepaald door middel van Temporal Analysis of
Products (TAP), in een temperatuurgebied tussen 50 °C en
500 °C; en

15 het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat
het ruwe product een gehalte aan residu heeft, uitgedrukt
in gram residu per gram ruw product, van ten hoogste 30%
van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij
het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-
20 methode D5307.

2. Werkwijze voor het bereiden van een ruw product, omvattende:

25 het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout
bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe
voeding met een bron van waterstof, zodat er een
totaalproduct wordt verkregen dat het ruwe product bevat,
waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een
vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte
aan residu heeft, bepaald volgens de ASTM-methode D5307,

van ten minste 0,2 gram residu per gram ruwe voeding, en
waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een
inflectie van het afgegeven gas vertoont, bepaald door
middel van Temporal Analysis of Products (TAP), in een
5 temperatuurgebied tussen 50 °C en 500 °C; en

het zodanig bereiden van het ruwe product dat er een
volume van het ruwe product wordt verkregen dat ten
minste 5% groter is dan het volume van de ruwe voeding,
waarbij de volumes worden gemeten bij 25 °C en 0,101 MPa.

10 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, waarbij de
contactomstandigheden zodanig worden geregeld dat de
contacttemperatuur hoger is dan T_1 , waarbij T_1 een
temperatuur is die 30 °C lager is dan de TAP-temperatuur
van de uit anorganisch zout bestaande katalysator, en
15 waarbij de TAP-temperatuur de laagste temperatuur is
waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator
inflectie van het afgegeven gas vertoont.

4. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-3, waarbij
het afgegeven gas waterdamp en/of koolstofdioxide is.

20 5. Werkwijze voor het bereiden van een ruw product,
omvattende:

het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout
bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe
voeding met een bron van waterstof, zodat een totaal-
25 product wordt verkregen dat het ruwe product omvat,
waarbij het ruwe product bij 25 °C en 0,101 MPa een
vloeibaar mengsel is, waarbij de ruwe voeding een gehalte
aan residu heeft van ten minste 0,2 gram residu per gram
ruwe voeding, en waarbij de uit anorganisch zout
30 bestaande katalysator een warmteovergang vertoont,
bepaald door middel van differentiële scannende
calorimetrie (DSC) bij een snelheid van 10 °C per minuut,
in een temperatuurgebied tussen 200 °C en 500 °C; en

het zodanig regelen van de contactomstandigheden dat het ruwe product een gehalte aan residu heeft, uitgedrukt in gram residu per gram ruw product, van ten hoogste 30% van het gehalte aan residu van de ruwe voeding, waarbij het gehalte aan residu wordt bepaald volgens de ASTM-methode D5307.

6. Werkwijze volgens conclusie 5, waarbij de warmteovergang van de uit anorganisch zout bestaande katalysator zich bevindt in een temperatuurgebied van 250-450 °C of 300-400 °C.

7. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-6, waarbij de uit anorganisch zout bestaande katalysator een of meer alkalimetaalcarbonaten, een of meer aardalkalimetaalcarbonaten, een of meer alkalimetaalhydroxiden, een of meer aardalkalimetaalhydroxiden, een of meer alkali-metaalhydriden, een of meer aardalkalimetaalhydriden, een of meer sulfiden van een of meer alkalimetalen, een of meer sulfiden van een of meer aardalkalimetalen, een of meer amiden van een of meer alkalimetalen, een of meer amiden van een of meer aardalkalimetalen, of een mengsel daarvan omvat.

8. Werkwijze volgens conclusie 7, waarbij de een of meer alkalimetalen natrium, kalium, rubidium, cesium of een mengsel daarvan zijn, en/of de een of meer aardalkalimetalen calcium, magnesium of een mengsel daarvan zijn.

9. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-8, waarbij de bron van waterstof, waterstof, lichte koolwaterstoffen, water of een mengsel daarvan omvat.

10. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-9, waarbij ten minste een gedeelte van het totaalproduct wordt bereid als een damp en waarbij de werkwijze voorts het bij 25 °C en 0,101 MPa laten condenseren van ten minste

een gedeelte van de damp omvat, zodat het ruwe product wordt gevormd.

5 11. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-10, waarbij het in aanwezigheid van een uit anorganisch zout bestaande katalysator in contact brengen van een ruwe voeding met een bron van waterstof, plaatsvindt in een contactzone, en waarbij de werkwijze voorts het tijdens of na het in contact brengen toevoeren van stoom aan een contactzone omvat.

10 12. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-11, waarbij de ruwe voeding 0,2-0,99 gram of 0,3-0,8 gram residu per gram ruwe voeding bevat.

15 13. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-12, waarbij de omstandigheden van het in contact brengen zodanig worden geregeld dat er tijdens het in contact brengen, bepaald aan de hand van de massabalans, per gram ruwe voeding ten hoogste 0,2 gram, ten hoogste 0,15 gram, ten hoogste 0,1 gram of ten hoogste 0,05 gram wordt gevormd van koolwaterstoffen die bij 25 °C en 0,101 MPa
20 niet gecondenseerd kunnen worden.

14. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-13, waarbij de ruwe voeding ook een TAN heeft, een totaalgehalte aan Ni/V/Fe heeft, een totaalgehalte aan heteroatomen heeft, uitgedrukt in gram Ni/V/Fe of gram
25 heteroatomen per gram ruwe voeding, en de contactomstandigheden ook zodanig worden geregeld dat het ruwe product ook een TAN, een totaalgehalte aan Ni/V/Fe en/of een totaalgehalte aan heteroatomen heeft van ten hoogste 90% van de TAN, het totaalgehalte aan Ni/V/Fe en/of het
30 totaalgehalte aan heteroatomen van de ruwe voeding.

15. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-14, waarbij het ruwe product per gram ruw product ook 0,00001-0,2 gram nafta, 0,0001-0,9 gram destillaat,

0,0001-0,99 gram vacuümgasolie of een mengsel daarvan omvat.

16. Werkwijze volgens een van de conclusies 1-15, waarbij de werkwijze voorts het samenbrengen omvat van het ruwe product met een ruwe olie die gelijk is aan of verschilt van de ruwe voeding, zodat een mengsel wordt gevormd.

17. Ruw product of mengsel dat verkregen kan worden volgens een werkwijze volgens een van de conclusies 1-16.

18. Ruw product, waarbij het ruwe product per gram ruw product:

ten hoogste 0,05 gram residu bevat, bepaald volgens de ASTM-methode D5307;

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tot hoogstens 204 °C (400 °F);

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C;

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C;

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen bevat met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F); en

waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20 °C en 204 °C olefinen met eindstandige dubbele bindingen en olefinen met inwendige dubbele bindingen omvatten, waarbij de molaire verhouding van olefinen met eindstandige dubbele bindingen ten opzichte van olefinen met inwendige dubbele bindingen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten minste 0,4 bedraagt.

19. Ruw product volgens conclusie 18, waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen 20 °C en

204 °C per gram koolwaterstoffen 0,001-0,5 gram olefinen bevatten met een kooktraject tussen 20 °C en 204 °C.

20. Ruw product met per gram ruw product:

5 ten hoogste 0,05 gram residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307; en

 ten minste 0,001 gram van een mengsel van koolwaterstoffen met een kooktraject, bepaald volgens de ASTM-methode D5307, tussen 20 °C en 538 °C (1000 °F), waarbij het koolwaterstofmengsel per gram koolwaterstofmengsel:

10 ten minste 0,001 gram paraffinen bevat, bepaald volgens de ASTM-methode D6730;

 ten minste 0,001 gram olefinen bevat, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, en waarbij de olefinen, bepaald volgens de ASTM-methode D6730, ten minste
15 0,001 gram eindstandige olefinen per gram olefinen bevatten;

 ten minste 0,001 gram nafta bevat;

 ten minste 0,001 gram petroleum bevat, waarbij de petroleum, bepaald volgens de ASTM-methode D5186, ten
20 minste 0,2 gram aromaten per gram petroleum bevat;

 ten minste 0,001 gram diesel bevat, waarbij de diesel, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten minste 0,3 gram aromaten per gram diesel bevat; en

 ten minste 0,001 gram vacuümgasolie (VGO) bevat, waarbij de VGO, bepaald volgens de IP-methode 368/90, ten
25 minste 0,3 gram aromaten per gram VGO bevat.

21. Ruw product volgens conclusie 20, waarbij het gehalte aan paraffinen van het koolwaterstofmengsel zich in het gebied van 0,7-0,98 gram bevindt.

30 22. Ruwe samenstelling met per gram van de ruwe samenstelling: ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot hoogstens 204 °C (400 °F), ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een

kooktraject bij 0,101 MPa tussen 204 °C en 300 °C, ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen 300 °C en 400 °C, en ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 5 0,101 MPa tussen 400 °C en 538 °C (1000 °F), waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tot hoogstens 204 °C, isoparaffinen en n-paraffinen omvatten, waarbij de gewichtsverhouding van de isoparaffinen ten opzichte van de n-paraffinen, bepaald volgens de ASTM-methode 10 D6730, ten hoogste 1,4 bedraagt.

23. Ruw product met per gram ruw product:

ten hoogste 0,05 gram residu, bepaald volgens de ASTM-methode D5307; en

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tot hoogstens 204 °C (400 °F); 15

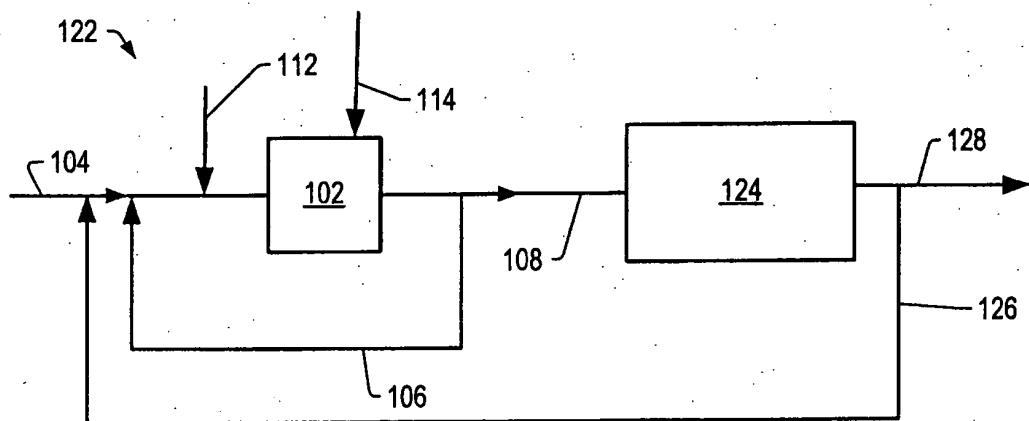
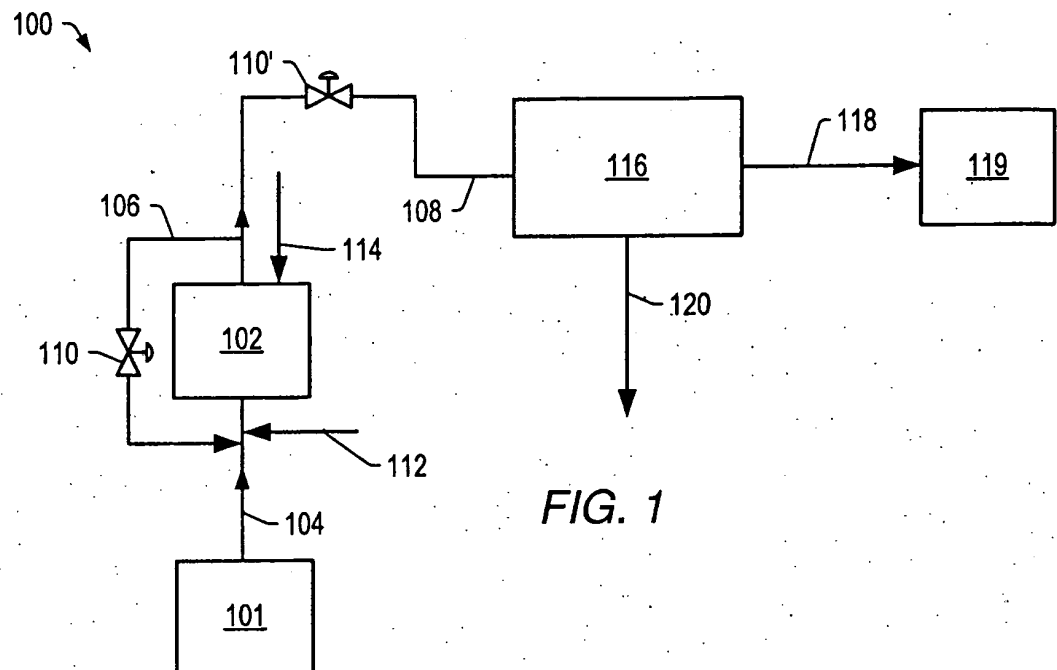
ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen ongeveer 204 °C en ongeveer 300 °C;

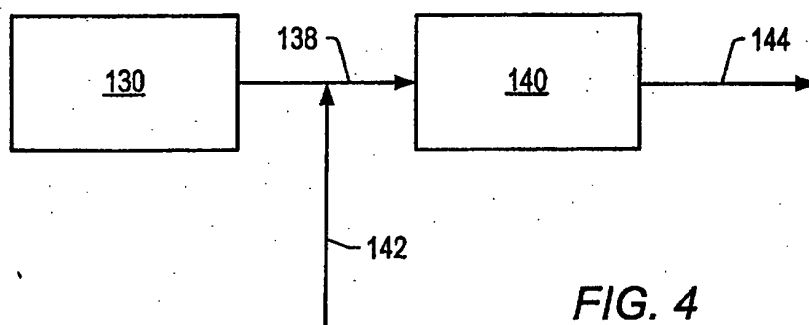
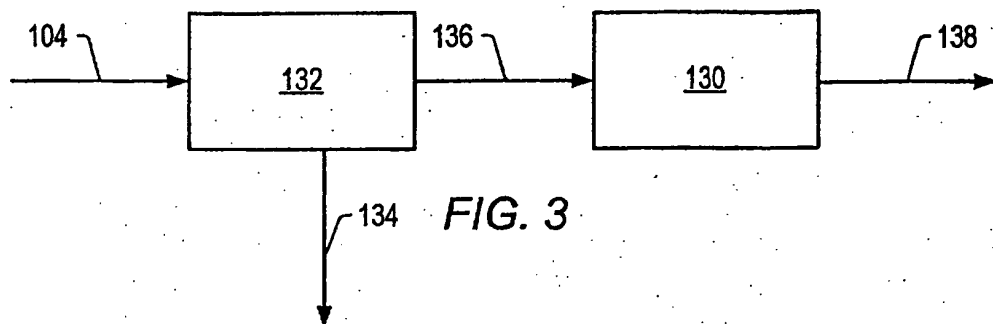
ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen ongeveer 300 °C en ongeveer 400 °C; 20

ten minste 0,001 gram koolwaterstoffen met een kooktraject bij 0,101 MPa tussen ongeveer 400 °C en ongeveer 538 °C (1000 °F), bepaald volgens de ASTM-methode D2887; 25

waarbij de koolwaterstoffen met een kooktraject tussen ongeveer -10 °C en ongeveer 204 °C verbindingen omvatten met een aantal koolstofatomen van 4 (C₄), waarbij de C₄-verbindingen ten minste 0,001 gram 30 butadieen per gram C₄-verbindingen bevatten.

24. Ruw product volgens conclusie 23, waarbij het
gehalte aan butadiëen ten minste 0,005 gram bedraagt.
25. Ruw product volgens een van de conclusies 17-24,
waarbij de gewichtsverhouding van waterstofatomen ten
5 opzichte van koolstofatomen (H/C) van het ruwe product
ten hoogste 1,8 bedraagt.
26. Ruw product volgens een van de conclusies 17-25,
waarbij het ruwe product een API-dichtheid bij 15,5 °C
heeft in het gebied van 15 tot 30, waarbij de API-
10 dichtheid wordt bepaald volgens de ASTM-methode D6822.
27. Ruw product volgens een van de conclusies 17-26,
waarbij het ruwe product 0,00001-0,03 gram of 0,0001-0,01
gram cokes per gram ruw product bevat.
28. Werkwijze voor het bereiden van brandstof voor
15 transportvoertuigen, verwarmingsbrandstof, smeermiddelen
of chemicaliën, omvattende het verwerken van een ruw
product of een mengsel volgens een van de conclusies 17-
27.
29. Werkwijze volgens conclusie 28, waarbij het
20 verwerken destilleren van het ruwe product of het mengsel
tot een of meer destillaatfracties omvat.
30. Werkwijze volgens conclusie 28 of 29, waarbij het
verwerken behandelen met waterstof omvat.





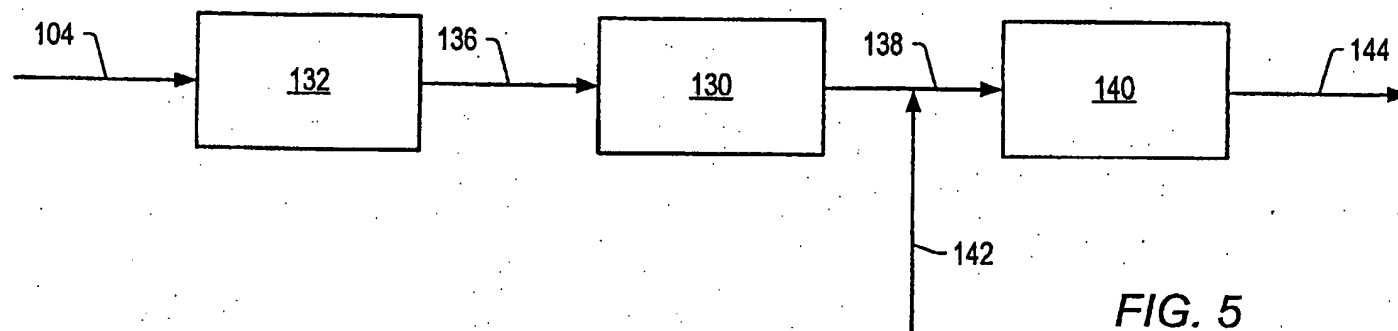


FIG. 5

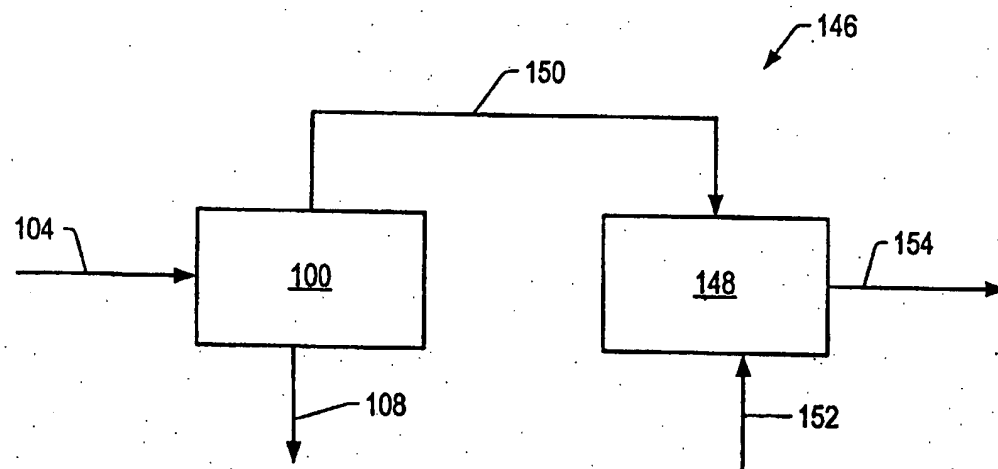


FIG. 6

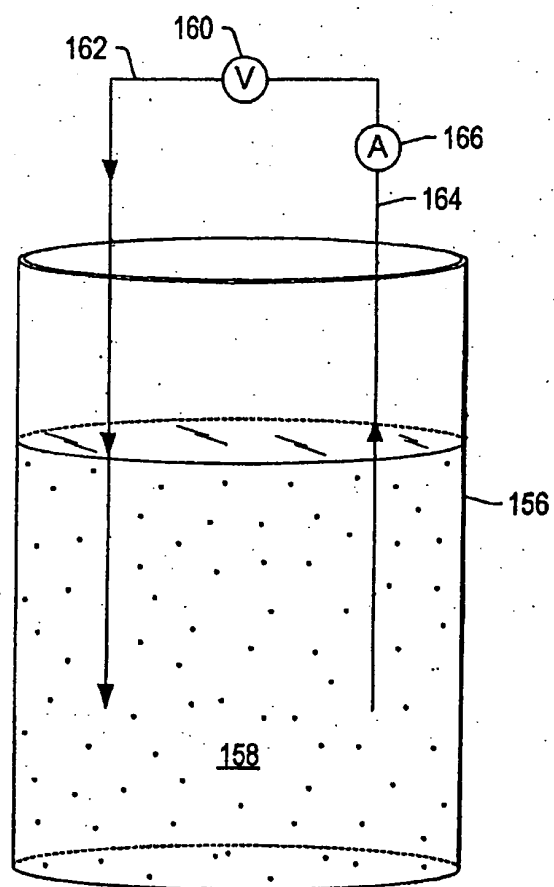
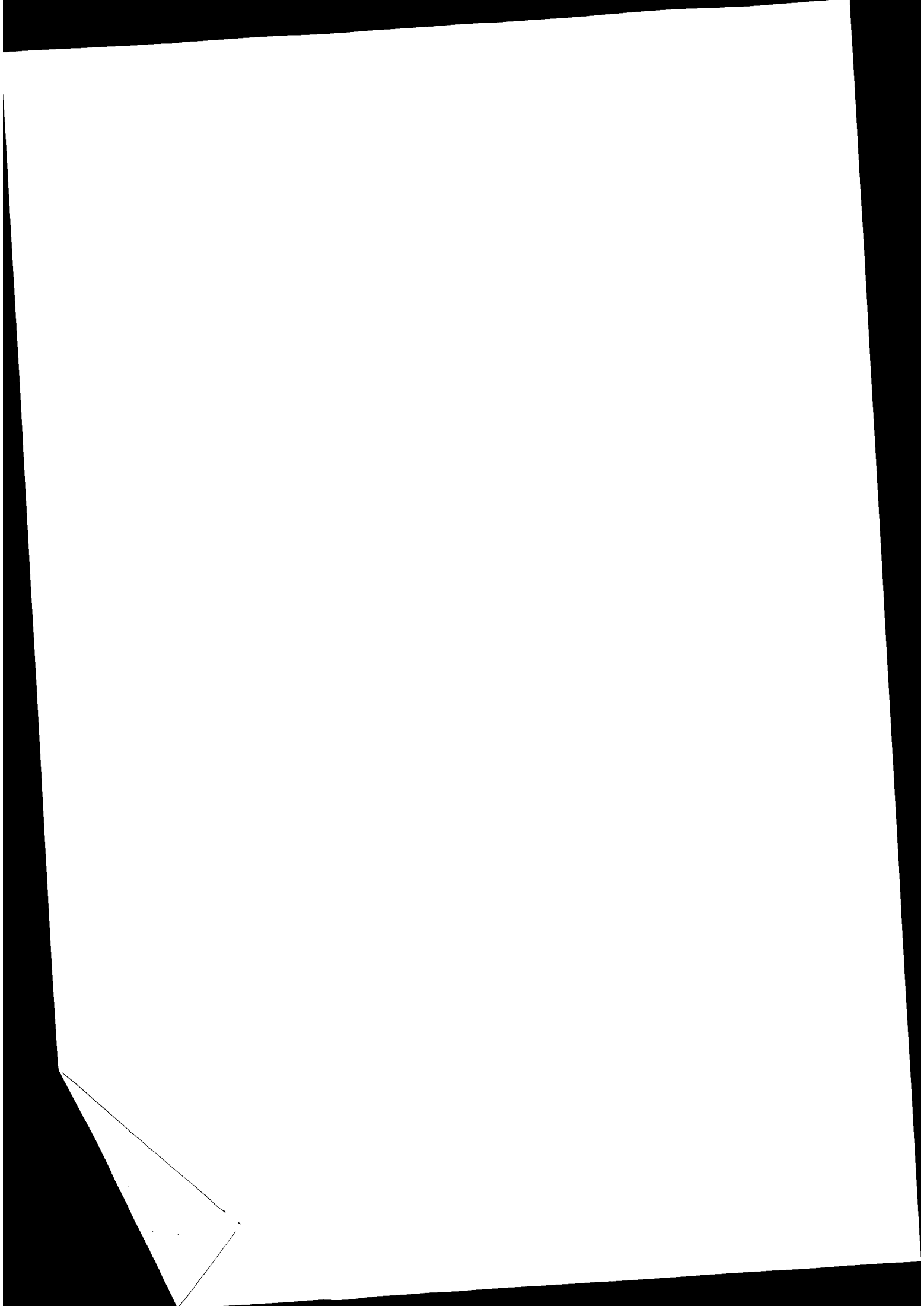


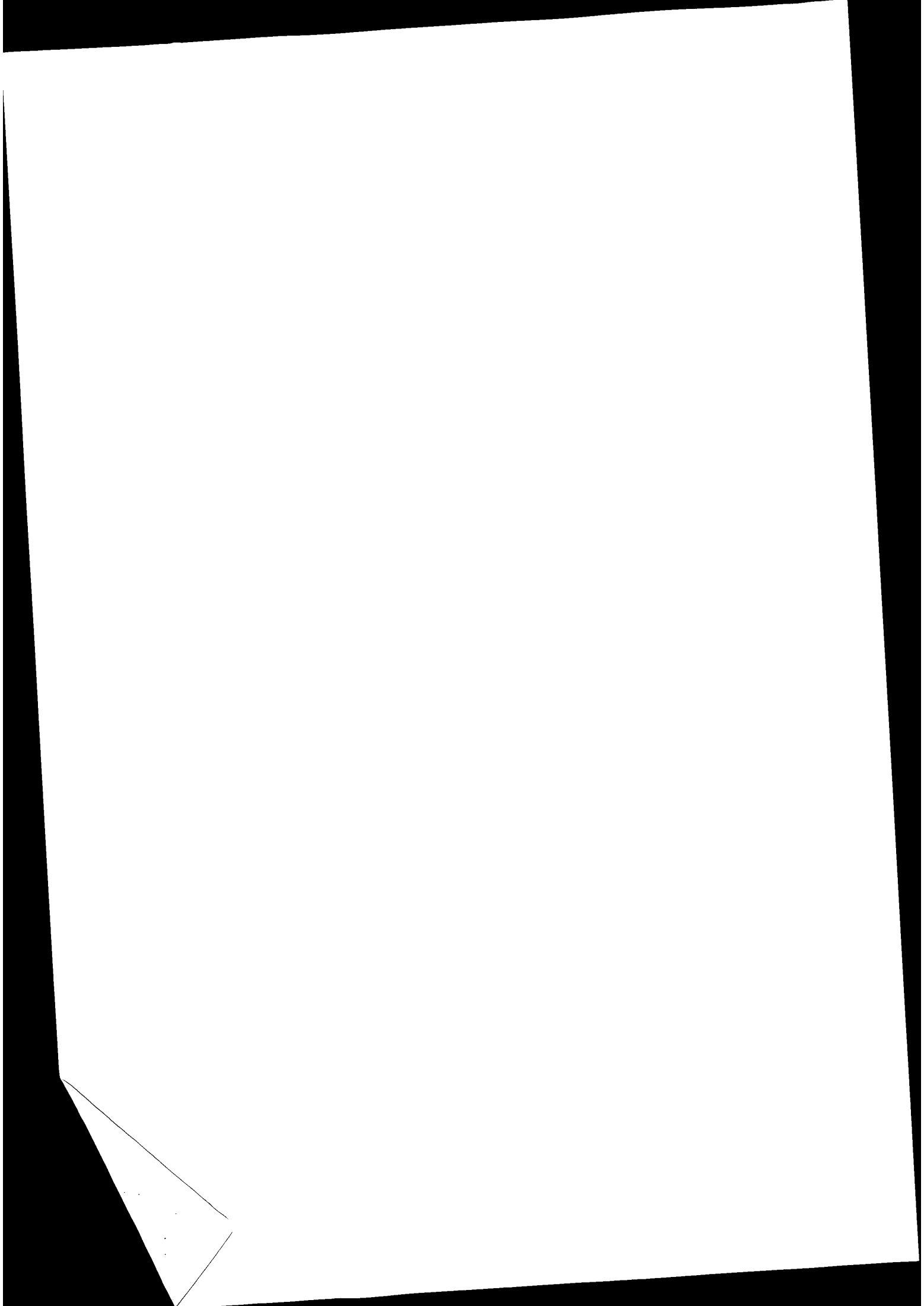
FIG. 7



TABEL 1

Eigenschap	Ruwe voeding	Ruw product	Ruw product
Voorbeeld		2	4
Verhouding van waterstof t.o.v. de ruwe voeding, Nm ³ /m ³	----	8000	16000
Waterstofgehalte, gew. %	10,6	11,6	11,5
Koolstofgehalte, gew. %	84,3	86	85,9
H/C-verhouding	1,5	1,6	1,6
Zuurstofgehalte, gew. %	0,5	----	----
Stikstofgehalte, gew. %	0,4	0,3	0,3
Zwavelgehalte, gew. %	4,1	1,8	2,0
Nikkelgehalte, wtppm	63,6	<1	<2
Vanadiumgehalte, wtppm	149	<1	<1
Ijzergehalte, wtppm	7,3	<1	<1
Micro-koolstofresidu, gew. %	13,73	*	*
C ₅ -asfaltenen, gew. %	18,72	*	*
TAN	1,1	<0,1	<0,1
Dichtheid bij 15,56 °C (60 °F), g/cm ³	1,0034	0,916	0,9301
API-dichtheid bij 15,56 °C (60 °F)	9,38	22,82	20,6
Viscositeit, Pa.s (cP)	21,7 (21.725) bij 37,8 °C (100 °F)	0,008 (7,9) bij 40 °C (104 °F)	0,017 (17,2) bij 40 °C (104 °F)
Kooktrajectverdeling	ASTM D5307 °C (°F)	ASTM D2887 °C (°F)	ASTM D2887 °C (°F)
Beginkookpunt	207 (405)	54 (129)	97 (206)
5%	302 (576)	128 (262)	187 (369)
10%	336 (636)	178 (353)	238 (461)
15%	363 (683)	222 (431)	273 (524)
30%	422 (792)	301 (574)	342 (647)
50%	496 (925)	364 (687)	402 (756)
60%	537 (999)	391 (736)	427 (801)
70%	>538 (1000)	417 (783)	452 (845)
90%	>538 (1000)	480 (896)	506 (942)
95%	>538 (1000)	505 (941)	527 (980)
Uiteindelijk kookpunt	>538 (1000)	553 (1028)	581 (1078)

1027780



TABEL 3

Voorbeeld	2				4			
Verhouding van waterstof ten opzichte van de ruwe voeding, Nm ³ /m ³	8000				16000			
	Nafta	Petroleum	Diesel	VGO	Nafta	Petroleum	Diesel	VGO
Waterstofgehalte, gew. %	13,88	12,19	11,75	11,01	13,54	12,18	11,78	11,08
Koolstofgehalte, gew. %	85,2	85,1	85,77	86,41	85,34	85,01	85,54	86,21
Stikstofgehalte, gew. %	0,12	0,17	0,19	0,42	0,17	0,16	0,16	0,40
Zwavelgehalte, gew. %	0,65	2,38	2,13	1,87	0,95	2,46	2,25	2,01
n-Paraffinen, gew. %	20,5	niet-aromatisch 62,6	niet-aromatisch 62,6	niet-aromatisch 62,6	17,4	niet-aromatisch 62,6	niet-aromatisch 50,1	niet-aromatisch 37,8
Isoparaffinen, gew. %	25,4				22,1			
Olefinen, gew. %	7,8				4,8			
Naftenen, gew. %	16,7				13,4			
C ₁₄₊ , gew. %	0,1				0,1			
Andere bestanddelen, gew. %	9,9				18,6			
Meervoudig gesubstitueerd aromaten, gew. %	13,2	---	---	---	16,1	---	---	---
Aromaten met een monocyclische ring, gew. %	19,5	23,9	---	---	22,7	23,8	---	---
Benzeen, gew. %	0,3	---	---	---	0,12	---	---	---
Polyaromaten, gew. %	0,3	13,5	---	---	0,8	13,7	---	---
Totaal aan aromaten, gew. %	19,7	37,4	48,0	56,7	23,5	37,5	49,9	62,3
Vriespunt, °C		-43,4				-39,5		
Octaangetal	74,9				80,4			

FIG. 10

8/12

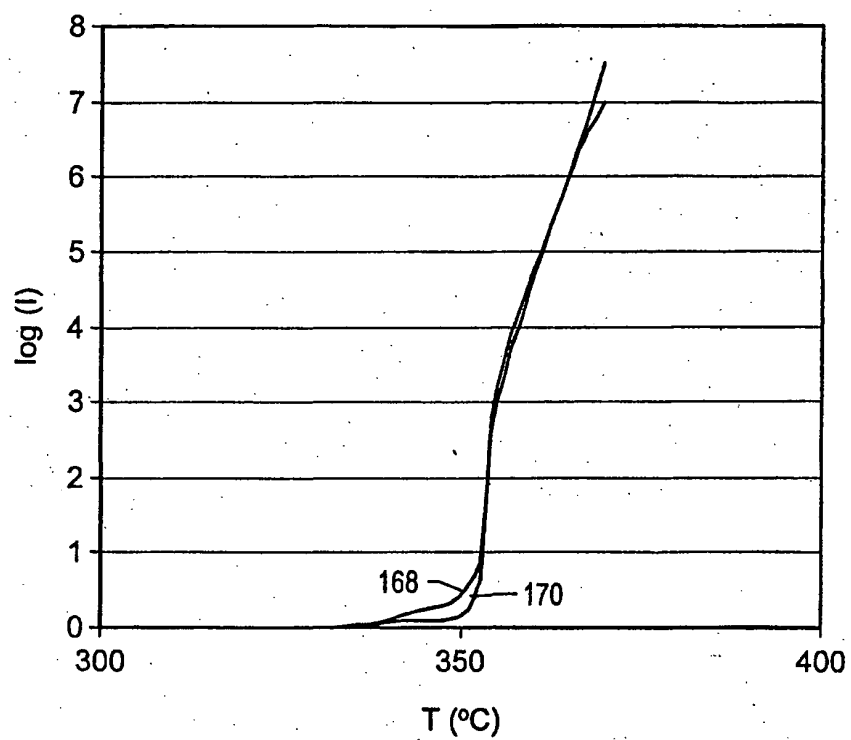


FIG. 11

1027780

10/12

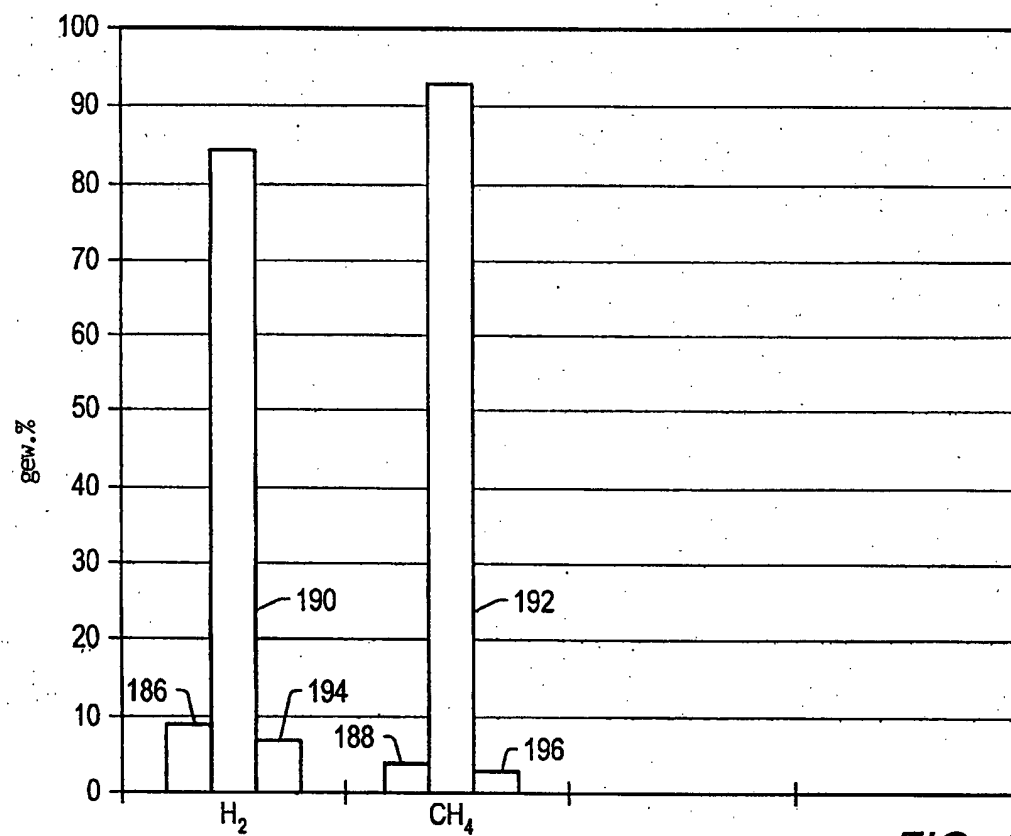


FIG. 14

1027780

11/12

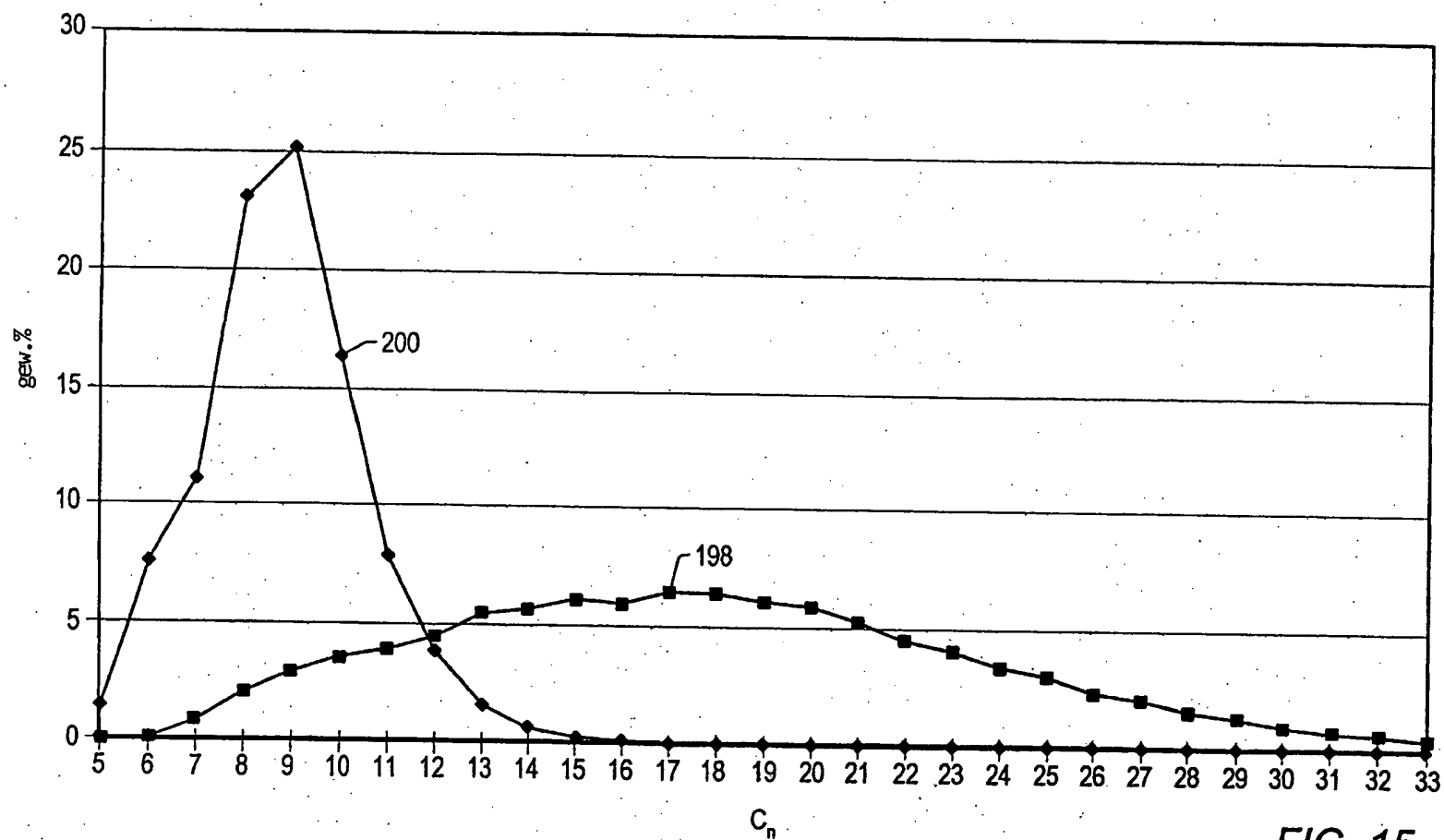


FIG. 15

Octrooiaanvraag Nr: 1027780

RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK

Van belang zijnde literatuur			
Categorie ¹	Vermelding van literatuur met aanduiding, voor zover nodig, van speciaal van belang zijnde tekstgedeelten of figuren.	Van belang voor conclusie(s) Nr.:	International Patent Classification (IPC)
X	US 3715303 A (STANDARD OIL), 6 februari 1973 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17,	C10G45/00 C10G47/02 C10G49/02
X	US 3923635 A (EXXON), 2 december 1975 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	Onderzochte gebieden van de techniek gedefinieerd volgens IPC 7
X	US 4003823 A (EXXON), 18 januari 1977 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	C10G
X	US 4007109 A (EXXON), 8 februari 1977 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	
X	US 4087349 A (EXXON), 2 mei 1978 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	Computerbestanden EPODOC WPI
X	US 4087348 A (EXXON), 2 mei 1978 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	
X	US 4003824 A (EXXON), 18 januari 1977 * het gehele document * ---	1, 3, 4, 7-17, 25-30	
X	US 4119528 A (EXXON), 10 oktober 1978 * het gehele document * -----	1, 3, 4, 7-17, 25-30	

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

Omvang van het onderzoek:

Niet volledig

Onderzochte conclusies: 1, 3, 4, 7-17, 25-30 (m.b.t. conclusie 1)

Niet (volledig) onderzochte conclusies met redenen: ²

De conclusies hebben betrekking op meer dan één enkele uitvinding of groep van uitvindingen en wel als volgt:

1. conclusies 1, 3, 4, 7-17, 25-30 (m.b.t. conclusie 1): Methode voor het



produceren van een ruw product met een verlaagd residugehalte m.b.v. een katalysator met specifieke eigenschappen

2. conclusies 2, 3, 4, 7-17, 25-30 (m.b.t. conclusie 2) : Methode voor het produceren van een ruw product met een vergroot volume m.b.v. een katalysator met specifieke eigenschappen
3. conclusies 5, 6-17, 25-30 (m.b.t. conclusie 5): Methode voor het produceren van een ruw product met een verlaagd residugehalte m.b.v. een katalysator met specifieke eigenschappen
4. conclusies 18, 19, 25-30 (m.b.t. conclusie 18): Een ruw product met specifieke eigenschappen
5. conclusies 20, 21, 25-30 (m.b.t. conclusie 20): Een ruw product met specifieke eigenschappen
6. conclusies 22, 25-30 (m.b.t. conclusie 22): Een ruw product met specifieke eigenschappen
7. conclusies 23, 24, 25-30 (m.b.t. conclusie 23): Een ruw product met specifieke eigenschappen

Datum waarop het
onderzoek werd voltooid:

19 juni 2006

Vooronderzoeker: Dr. M.W. de Lange

¹ Verklaring van de categorie-aanduiding: zie apart blad.

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

Categorie van de vermelde literatuur:

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

AANHANGSEL BEHORENDE BIJ HET RAPPORT BETREFFENDE HET ONDERZOEK NAAR DE STAND VAN DE TECHNIEK, UITGEVOERD IN OCTROOIAANVRAGE NR. 1027780

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

De opgave is samengesteld aan de hand van gegevens uit het computerbestand van het Europees Octrooibureau per 20 juni 2006.

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

In het rapport genoemd octrooi- geschrift	datum van publicatie	overeenkomend(e) geschrift(en)	datum van publicatie
US3715303 A	1973-02-06	DE2224364 AB	1972-11-30
		FR2138133 AB	1972-12-29
		ZA7202555 A	1973-01-31
		JP48048502 A	1973-07-10
		IT957756 B	1973-10-20
		PL75588B B	1974-12-31
		CA968733 A	1975-06-03
		GB1401023 A	1975-07-16
US3923635 A	1975-12-02		
US4003823 A	1977-01-18		
US4007109 A	1977-02-08		
US4087349 A	1978-05-02		
US4087348 A	1978-05-02		
US4003824 A	1977-01-18		
US4119528 A	1978-10-10		

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