



OPIS PATENTOWY

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 26.06.75 (P. 181582)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 17.01.77

Opis patentowy opublikowano: 15.12.1979

100 598

Int. Cl.²
C10G 1/04

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: South African Coal, Oil and Gas Corporation
Limited, Sasolburg (Republika Południowej
Afryki)

Sposób rafinacji węgla przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób rafinacji węgla przez ekstrakcję rozpuszczalnikiem, w którym węgiel w zawieszynie w warunkach wodowania ogrzewa się w zakresie temperatur, w którym rozpuszczalne składniki węgla tworzą wolne rodniki, zwłaszcza w rozpuszczalniku wysokowrzącym o właściwościach chemicznych lub fizycznych nośnika wodoru, na przykład takim jak olej kreozotowy lub antracenyowy ewentualnie w obecności katalizatora w temperaturze powyżej 350°C, na przykład 350—500°C, w obecności wodoru pod ciśnieniem 30—50 barów, przy czym ich większość przechodzi do roztworu, od którego nierozpuszczalne części stałe oddziela się na przykład drogą filtracji a rozpuszczony składający się z rozpuszczalnych ciał stałych rafinowany rozpuszczalnikiem węgiel przerabia się dalej jako roztwór, albo odzyskuje się go przez zateżenie.

Tak zwana rozpuszczalnikowa rafinacja węgla znana i w literaturze anglosaskiej określona jako metoda SRC *) (patrz Chemical Engineering Progress (1975) 71 (4) str. 130 ff. i opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 832 724, 3 341 447, 3 503 864, 3 645 885, 3 884 794 i 3 692 662) może być stosowana zarówno do węgla o stosunkowo dużym stopniu zwęglenia np. do węgla kamiennego jak również do węgla o niskim stopniu zwęglenia, zwłaszcza do węgla brunatnego, przy

*) Solvent refined coal.

2

czym według najnowszego stanu badań węgiel w stanie rozdrobnionym poddaje się działaniu wysokowrzącego rozpuszczalnika (np. w zakresie 200—450°C) o właściwościach fizycznego lub chemicznego nośnika wodoru, w temperaturze powyżej 350°C, na przykład 350—500°C w obecności wodoru pod ciśnieniem 30—250 barów. Po 15—120 minutach, zwłaszcza po 50—90 minutach takiej obróbki redukuje się ciśnienie, a z cieklej mieszaniny reakcyjnej, przeważnie drogą filtracji, oddziela się ciała stałe, stanowiące nierozpuszczalne składniki, zwłaszcza ciała stałe typu koksu, fuzytu i popiołu. Klarowną fazę cieklą destyluje się w celu odzyskania i zawrócenia rozpuszczalnika.

Nielotna pozostałość destylacyjna, bardziej lub mniej stała, a przeważnie w temperaturze pokojowej szklista i krucha stanowi tak zwany węgiel rafinowany rozpuszczalnikowo, nadający się na przykład jako materiał wyjściowy do katalitycznych procesów wodorowo-krakingowych.

Sposób rozpuszczalnikowej rafinacji (SRC) różni się od znacznie starszego sposobu upłynniania węgla według Piera (patrz patent Stanów Zjednoczonych A.P. nr 1 864 496) tym, że w tym ostatnim przede wszystkim dąży się do produktów ciekłych i lotnych co osiąga się przy znacznie większych ciśnieniach.

Węgiel rafinowany rozpuszczalnikowo sam lub w mieszaninach może być stosowany jako paliwo, albo może służyć jako materiał wyjściowy do wy-

tworzenia paliw albo ewentualnie chemikalii petrochemicznych albo materiałów, z których się je wytwarza.

Niektóre formy węgla rafinowanego rozpuszczalnikowo nadają się jako składniki mieszanek węglowych do koksovania albo do wytwarzania elektrod węglowych.

Etap procesu, w którym następuje oddzielenie, zazwyczaj drogą filtracji, nierozpuszczonych ciał stałych, do chwili obecnej narażał wiele trudności technicznych, ograniczających jego praktyczną przydatność. To wyjaśnia, dlaczego wytwarzanie na wielką skalę węgla rafinowanego rozpuszczalnikowo dotąd było nieinteresujące, a prace w tej dziedzinie i wytwarzanie tego produktu były ograniczone przeważnie do zakresu laboratoryjnego i badań w małej skali. Jak wykazują dane z cytowanej na wstępie literatury, dążono dotąd przede wszystkim do maksymalnej wydajności rozpuszczalnych produktów zwłaszcza związków stałych.

Celem wynalazku jest przedstawienie opisanego na wstępie sposobu, w którym oddzielenie nierozpuszczonych ciał stałych byłoby ułatwione.

Według wynalazku osiąga się to w taki sposób, że podczas ogrzewania w zakresie temperatur tworzenia się wolnych rodników rozpuszczalnych składników węgla naprzemian ustawia się temperaturę i ciśnienie cząstkowe wodoru tak aby szybkość tworzenia się wolnych rodników, zależna od temperatury przewyższała szybkość wodorowania tych wolnych rodników zależną od cząstkowego ciśnienia wodoru w takim stopniu aby niewielki odsetek, od ułamka procentu do maksymalnie 9% wag. osiąganego wydajności rozpuszczalnych ciał stałych ulegał przekształceniu drogą chemicznego wiązania pomiędzy sobą bądź z drobniejszymi cząstkami nierozpuszczalnymi w cząstki większe, ułatwiające oddzielenie z roztworu ciał stałych.

Wyniki badań wskazują, że wytworzone w czasie realizacji wynalezionej sposobu większe cząstki, które następnie spełniają rolę czynnika ułatwiającego filtrowanie, posiadają specjalnie korzystną dla filtracji budowę.

Jako „mały procent” należy rozumieć ogólnie ilość poniżej 5%, korzystnie poniżej 3% surowca, który może ulec w korzystnych warunkach ekstrakcji. Ten mały procent zostaje zużyty do wytworzenia omawianych wyżej większych cząstek, jednak te większe cząstki nie muszą być wytworzone wyłącznie z ekstrahowanego materiału. Raczej może występować ten mały procent upłynniałego węgla też jako spoiwo do sklejanego omawianych nierozpuszczalnych i nie ulegających ekstrakcji cząstek.

Wynalazek opiera się więc na pewnego rodzaju kontrolowanej chemicznej integracji, za pomocą której kosztem zużycia bardzo małej części produktu skierowuje się wzrost cząstek w pożądanym kierunku. W niektórych przypadkach wykonywania sposobu według wynalazku można proces, co najmniej częściowo, uznać jako rodzaj kontrolowanego skoksovania z wytworzeniem nierozpuszczalnych cząstek koksu.

Przy korzystnym wykonywaniu sposobu według wynalazku, ogrzewa się stopniowo zawieszinę wę-

gla do temperatury, przy której następuje największa część uwodorniającej ekstrakcji rozpuszczalnikowej, przy czym przede wszystkim odbywa się ogrzewanie do określonej temperatury w warunkach niedomiaru wodoru, korzystnie bez lub zasadniczo bez dopływu wodoru, przy której to temperaturze rozpoczyna się powstawanie rodników w ekstrahowanych cząstkach węgla, jednak powstawanie to jest powolne, po czym doprowadza się wodór i podnosi temperaturę zawiesziny węgla w obecności wodoru do wyższej temperatury, przy której to temperaturze następuje zasadnicza ekstrakcja rozpuszczalnikiem i uwodornienie. Pracuje się więc w czasie ogrzewania w warunkach niedomiaru wodoru, dopóki tworzą się powoli rodniki i osiąga dzięki temu powiązanie rodników i tworzenie większych cząstek. W ten sposób postępując można obecne cząstki z niewyextrahowanego materiału złączyć nieodwracalnie ze sobą.

Korzystnie ogrzewa się zawieszinę w podany sposób z szybkością 2,5–8°C na minutę, korzystnie 4–7°C na minutę, a zwłaszcza 5°C na minutę, a więc w czasie około 80 minut od temperatury pokojowej do temperatury, przy której przebiega uwodornienie i ekstrakcja. Dodawanie wodoru do ekstrakcji uwodorniającej odbywa się korzystnie w temperaturze 350–400°C, korzystnie 370–395°C, na przykład 380–390°C. Główna faza uwodorniającej ekstrakcji odbywa się na ogół w temperaturze, która leży co najmniej 10°C, korzystnie co najmniej 20°C powyżej wymienionej temperatury dodawania wodoru. Uwodorniająca ekstrakcja odbywa się korzystnie w temperaturze 400–500°C, najkorzystniej pomiędzy 410–450°C, na przykład przy 420°C.

Wyżej opisane kontrolowane ogrzewanie, poprzedzające dodanie wodoru może być też przeprowadzane etapami, gdyż następna faza procesu, to znaczy właściwa ekstrakcja odbywa się w obecności wodoru w ustalonych warunkach procesu.

W pewnych przypadkach sposobem według wynalazku można osiągnąć kontrolowane powiększenie cząstek przez kontrolowane miejscowe przegrzanie. Przeprowadza się to, stwarzając miejscowe obszary o podwyższonej temperaturze w których to obszarach szybkości tworzenia rodników przewyższa szybkość uwodorniania rodników. To miejscowe kontrolowane przegrzanie może być osiągnięte ewentualnie przez zachowanie możliwie spokojnych warunków przepływu w obszarze przegrzewania. Osiąga się to na przykład przez niemieszanie, przynajmniej w tych obszarach, ewentualnie przez zrezygnowanie z wysokich szybkości przepływu w tych obszarach i tym samym uniknięcie turbulencji.

Możliwe jest prowadzenie procesu sposobem według wynalazku tak, że w kombinowanym, wyżej opisanym miejscowym kontrolowanym przegrzaniu, w czasie głównej fazy procesu uwodorniającej ekstrakcji rozpuszczalnikiem, ustawia się ciśnienie cząstkowe wodoru na wartość mniejszą niż ustalone empirycznie ciśnienie cząstkowe wodoru, przy którym następuje maksymalne uwodornienie, o wielkość, którą określa się tak, aby

zmniejszenie wydajności ekstrakcji wynosiło na przykład do 3%, korzystnie nie więcej niż 1%. W szczególnych przypadkach można na przykład w układzie, w którym ciśnienie robocze dla maksymalnej ekstrakcji leży w granicach 200—220 barów, osiągnąć cel na przykład przy ciśnieniu 110—150 barów. Najodpowiedniejsze wartości określa się najlepiej za pomocą prostych prób wstępnych, ponieważ te wartości zależą w każdym przypadku od charakteru stosowanego rozpuszczalnika, jak i od własności węgla.

Prowadzenie procesu sposobem według wynalazku pozwala też na wytwarzanie większych cząstek w ten sposób, że płynny produkt uwodorniającej ekstrakcji bezpośrednio jest poddawany powtórnej obróbce cieplnej w temperaturze wyższej od temperatury ekstrakcji, na przykład przy temperaturze 450—550°C, korzystnie 450—500°C, zwłaszcza 450—480°C, np. przy 460°C.

Skuteczność tej powtórnej obróbki cieplnej można podwyższyć przez zastosowanie nadmiaru wodoru, na przykład wtedy, gdy następne operacje przeprowadza się przy mniejszym ciśnieniu roboczym niż prowadzi się właściwą ekstrakcję, na przykład przez rozprężanie, co jednocześnie pociąga za sobą obniżenie ciśnienia cząstkowego wodoru. To rozprężanie następuje na przykład stopniowo na drodze przebiegu materiałów z fazy ekstrakcyjnej do fazy filtracji.

Ta obróbka cieplna może na przykład przebiegać w piecu rurowym i może być przeprowadzana korzystnie dość szybko na przykład w czasie kilku minut.

Ewentualnie można zastosować warunki procesu przy ruchu turbulentnym lub specjalne warunki, które przeciwdziałają oskorpicieniu ścian rur.

Korzystnie można razem stosować istotne cechy dwóch lub większej liczby wyżej opisanych wariantów prowadzenia procesu.

Ważnym skutkiem prowadzenia procesu sposobem według wynalazku jest między innymi (jak można ustalić za pomocą znanych sposobów badań) przesunięcie wielkości cząstek w nierozpuszczalnej pozostałości w kierunku większych wartości. Ustalono w tych przypadkach, że wielkości cząstek obejmują większy zakres i z przewagą większych cząstek niż dotychczas to osiągało. Najogólniej krzywa rozrzutu wielkości cząstek jest asymetryczna z przesunięciem maksimum w kierunku większych cząstek. Przy dotychczasowych warunkach procesu ustalono, że krzywa ta jest prawie symetryczna posiadająca regularny szeroki łuk pomiędzy 0,5 i na przykład 40 mikronami, z szerokim maksimum i z przeważnie załamaniem skrzywionym wypukło. W wypadku pozostałości, która tworzy się przy rafinacji sposobem według wynalazku, można ustalić, że krzywa rozkładu wielkości cząstek w obszarze 0,5—100 mikronów posiada w górze wąskie maksimum, na przykład w obszarze 4 mikronów. W niektórych przypadkach ustalono też, że pomimo iż nie występuje lub występuje tylko małe przesunięcie obszaru krzywej w całości w obszar większych cząstek, to jednak krzywa rozdziału wielkości cząstek przy-

muje korzystny kształt, szczególnie z wierzchołkiem z przeważającym wklęsłym załamaniem i z wąskim uwidoczniającym się maksimum w obszarze wielkości średnich wielkości cząstek, np. mniej więcej w środku krzywej rozdziału wielkości cząstek. Te dwie korzystne możliwości występują czasami w kombinacji.

Poniżej opisano wynalazek za pomocą przykładów prowadzenia procesu sposobem według wynalazku. Przykłady prowadzenia procesu należy odczytywać, w powiązaniu z ogólnym opisem wynalazku, w zastosowaniu do najróżniejszych wariantów prowadzenia procesu.

Opisane poniżej przykłady wykonano przy użyciu autoklawu 5-litrowego z mieszaniem, przystosowanego do procesu periodycznego. Przy tym najogólniej reaktor zimny doprowadza się do żadanego ciśnienia roboczego przed podgrzewaniem do żądanej temperatury, najczęściej 420°C.

Nie próbowano utrzymywać stałego ciśnienia reakcji przez dodawanie świeżego wodoru. Pod koniec czasu reakcji (najogólniej 60—70 minut), zawartość reaktora studzi się do 275°C, ostrożnie rozpręża się i następnie sączy przy 275°C przez specjalnie zbudowany, wypełniony filtr laboratoryjny. Powierzchnia sączenia wynosi 50 cm², różnica ciśnień 2,7 barów. Jako środek filtrujący stosuje się warstwę ziemi okrzemkowej „Celite” (znak ochronny), o rozdrobnieniu 545 i grubości warstwy 12 mm, na drobnej siatce.

Szybkość sączenia mierzy się dokładnie za pomocą pomiaru ostudzonego przesączu w wykalkibrowanym zbiorniku. Czas zbierania 850 mm przesączu określono przy podanych warunkach standardowych jako „standardowy czas filtrowania”.

Wyniki prób określa się dla reaktorów pracujących periodycznie, jednak ustalenia są ważne i dla procesu ciągłego.

Przykład I. Nedomiar wodoru w czasie ogrzewania.

W niniejszym przykładzie nie doprowadza się wodoru w czasie ogrzewania, dopóki szybkość tworzenia się rodników jest mała. Szarżę ogrzewa się w reaktorach od temperatury pokojowej do temperatury końcowej 420°C w czasie ogólnym 80 minut. Następnie autoklaw utrzymuje się w ciągu 75 minut w temperaturze 420°C. Niżej podane wyniki wskazują na zalety sposobu według wynalazku.

Nr próby	Maksymalne ciśnienie barów	% ekstrakcji liczony na surowiec bezwodny i bez popiołu	Czas filtrowania minut	Temperatura dodawania wodoru
102	142	86,2±0,2	38	
105	152	86,3	17	w 380°C
106	152	85,7	13	w 390°C
113	152	79,1	5	w 410°C

Dzięki wstrzymaniu dozowania wodoru aż do temperatury 390°C osiąga się potrojenie szybkości filtracji. Jeśli dozowanie wodoru rozpoczyna się

dopiero w temperaturze 410°C, to następuje znaczne zwiększenie szybkości filtrowania, jednak kosztem dość dużej wydajności ekstrakcji. Wyniki badań otrzymano na urządzeniu pracującym periodycznie. Tę samą zasadę można też stosować przy procesie ciągłym, gdy dopilnuje się, aby wodór został dozowany do urządzenia podgrzewającego we właściwym stadium ogrzewania. Zależy to naturalnie od szybkości podgrzewania. W każdym razie dozowanie to może być dokonywane w temperaturze 390°C lub też w temperaturze nie dużo wyższej.

Przykład II. Szybkość ogrzewania.

Przez zwiększenie szybkości ogrzewania zwiększa się temperaturę ściany. W ten sposób powstają miejscowe obszary przegrzania, w których szybkość powstawania rodników może przekraczać szybkość uwodornienia rodników. Ponieważ to uwodornienie w kontrolowanym procesie odbywa się w obszarze przy ścianie, istnieje możliwość kontrolowanej integracji cząstek, na co wskazują poniższe próby. Pięć prób przeprowadzono z węglem Waterberg (o zawartości popiołu 25%) i z ciężkim olejem kreozytowym, jako rozpuszczalnikiem stosowanym w temperaturze 420°C w stosunku 1:2.

Nr próby	Maksymalne ciśnienie barów	% ekstrakcji liczone na surowiec bezwodny i bez popiołu	Czas filtrowania minut	Szybkość podgrzewania
96	133	85,8	23	powoli średnio szybko bardzo szybko bardzo wolno szybko
97	134	85,2	20	
98	146	85,2	10	
215	175	90,8	29	
214	191	90,7	22	

Przy pierwszych trzech próbach ciśnienie cząstkowe wodoru było małe, a zatem i wydajność uwodorniająca układu mała. Podwyższenie szybkości ogrzewania (a zatem i szybkości tworzenia rodników), dało przekonujące zwiększenie szybkości filtrowania przy nieistotnej stracie wydajności ekstrakcji. W obu ostatnich próbach wydajność uwodorniająca układu była duża, tym samym nie łatwo było osiągnąć szybkość tworzenia się rodników przewyższającą szybkość uwodorniania rodników. W tym przypadku osiągnięto poprzez zwiększenie szybkości podgrzewania mało odznaczające się polepszenie szybkości filtrowania. Działanie to było jednak wyraźnie widoczne.

Przykład III. Szybkość mieszania.

Ten sam skutek jak w przykładzie II można osiągnąć przez zmianę szybkości mieszania w układzie. Przy dużej turbulencji oddziaływanie międzyfazowe jest małe i odwracalne. Niżej podane

wyniki otrzymane w autoklawie wyposażonym w mieszadło magnetyczne z urządzeniem umożliwiającym zwiększenie i zmniejszenie szybkości. Szybkość mieszania zmieniano. Poza tym przestrzegano warunków podanych w przykładzie II.

Nr próby	Szybkość, ilość ruchów na minutę	Maksymalne ciśnienie barów	% ekstrakcji liczone na surowiec bezwodny i bez popiołu	Czas filtrowania minut
1	2	3	4	5
68B	50	123	83,9	3
67	75	134	84,5	5
65	150	132	85,7	12

Z tabeli ponownie widać, że kosztem bardzo małego zmniejszenia wydajności ekstrakcji można osiągnąć istotne polepszenie zdolności filtracyjnych.

Przykład IV. Ciśnienie cząstkowe wodoru.

Podwyższenie ciśnienia cząstkowego wodoru wpływa korzystnie na szybkość filtrowania. Jak wynika z tablicy I zastosowanie jako rozpuszczalnika oleju antracenowego i obniżenie ciśnienia roboczego z 207 do 115 barów pociąga za sobą tylko nieistotne obniżenie wydajności ekstrakcji, oraz że opór filtrowania na płacku filtracyjnym zmniejsza się o więcej niż 30% (próby 396 i 385). Przy zastosowaniu jako rozpuszczalnika frakcji ciężkiego oleju kreozytowego (o temperaturze wrzenia powyżej 365°C), obniżenie ciśnienia roboczego z 217 do 142 barów daje obniżenie wydajności ekstrakcji z 90,8 do 87,2%. Jednocześnie opór filtrowania na płacku filtracyjnym ulega zmniejszeniu o więcej niż połowę (próby 402 i 370). Próba 387 jest ilustracją niezamierzonych wysokich strat ekstrakcji.

Przykład V. Powtórna obróbka cieplna.

Płynny produkt po reakcji ekstrakcji uwodorniającej za pomocą rozpuszczalnika ogrzewa się w autoklawie do temperatury 460°C pod ciśnieniem 150 barów (głównie ciśnienie wodoru). Bezpośrednio po osiągnięciu tej temperatury, studzi się znów autoklaw. Czas łączny ogrzewania i studzenia reaktora wynosi 30 minut.

Równoległą szarzę wykonuje się w identyczny sposób, lecz bez wodoru.

Wyniki prób ujęto w poniższej tablicy.

Materiał badany	Standardowy czas filtrowania	% ekstrakcji liczone na surowiec suchy i bez popiołu
bez obróbki cieplnej	94 minuty	93,1
obróbka cieplna z wodorem	25 minut	92,7
obróbka cieplna bez wodoru	15 minut	84,7

Tablica I

Opór na placku filtracyjnym i przepuszczalność

Nr. próby	Rozpuszczalnik	Ekstrakcja Ciśnienie barów		% ekstrakcji	Ø czas filtracji sekund	μ lepkość w 100°C paise	O* stężenie ciał stałych g/cm ³	Ø/C X . 10 ⁻³
		początek	maks.					
366	COK**	75	153	90,2	2400	0,075	0,139	230
396	OA***	105	207	90,7	9000	0,11	0,137	597
385	OA	55	115	90,3	6060	0,11	0,136	405
387	OA	25	65	72	2880	0,21	0,201	68,2
374	COK	55	113	82,4	216	0,058	0,152	24,5
370	COK							
	365°C	65	142	87,2	564	0,042	0,147	91,3
348	OA							
	350°C	35	82	63,4	840	0,045	0,163	114,5
402	COK							
	365°C	110	217	90,8	1140	0,040	0,138	206

*) C oblicza się z procentowej wydajności ekstrakcji i zawartości popiołu, przy czym uwzględnia się straty materiałowe występujące w formie gazu, wody i lekkiego kondensatu. Olej posiada temperaturę wrzenia powyżej 350°.

**) COK — ciężki olej krezotowy.

***) OA — olej antracenowy.

Tablica w przykładzie V₁ przy uwzględnieniu pozostałych przykładów może być traktowana jako przypadek ekstremalny. Przy zmniejszeniu czasu filtracji z 94 minut do 15 minut zmniejsza się wydajność reakcji z 93,1% do 84,7%. To zmniejszenie wydajności jako przypadek ekstremalny odpowiada 9,0% maksymalnie osiągalnej wydajności rozpuszczalnych ciał stałych. W przykładzie opisanym w tym przykładzie przy zastosowanym tu węglu maksymalnie osiągalna wydajność rozpuszczalnych ciał stałych wyniosła 39,1 ± 0,2%. Przy użyciu jako rozpuszczalnika oleju antracenowego lub ciężkiego krezotowego, jeżeli warunki ekstrakcji (czas, temperatura, ciśnienie cząstkowe wodoru) były optymalizowane do zadanych wartości.

W wyżej opisanym przypadku, jak również we wszystkich pozostałych przykładach, polepszana szybkość filtracji wynika wyłącznie ze zmniejszenia oporu placka filtracyjnego, jako że lepkość przesączu praktycznie była stała. Zmniejszenie oporu placka filtracyjnego wynika ze zwiększenia cząstek w warstwie, a zwłaszcza najmniejszych, powodujących zatykanie i niedrożność warstwy placka filtracyjnego.

Oddestylowanie rozpuszczalnika w celu wydzielania stałego rafinowanego rozpuszczalnikowo węgla jest znane jako takie, i dlatego nie opisano go w żadnym z przykładów. Po filtracji można nie oddestylowywać rozpuszczalnika jeśli na przykład bierze się pod uwagę dalszą przeróbkę rafinowanego rozpuszczalnikowo węgla w postaci rozpuszczonej, np. na drodze chemicznej.

Należy jeszcze raz podkreślić, że przedstawione w przykładach sposoby poprawiania prędkości filtrowania mogą być pomiędzy sobą kombinowane.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób rafinacji węgla przez ekstrakcję rozpuszczalnikami, w którym węgiel w postaci zawiesiny w rozpuszczalniku w warunkach wodorowania ogrzewa się do temperatury, w której rozpuszczalne składniki węgla tworzą wolne rodniki, zwłaszcza w rozpuszczalniku wysokowrzącym o właściwościach fizycznego lub chemicznego nośnika wodoru na przykład w oleju krezotowym lub antracenowym ewentualnie w obecności katalizatora, w temperaturze wyższej niż 350°C, na przykład 350—500°C, w obecności wodoru pod ciśnieniem 30—250 barów, przy czym większość węgla przechodzi do roztworu, od którego nierozpuszczalne ciała stałe oddziela się na przykład drogą filtracji, a rozpuszczony w przeważającej części składający się z rozpuszczalnych ciał stałych rozpuszczalnikowo rafinowany węgiel jako roztwór przeobraża się dalej albo drogą zateżnienia wydziela się, **znamienny tym**, że podczas ogrzewania w zakresie temperatur, w którym tworzą się rodniki rozpuszczalnych składników węgla temperaturę i ciśnienie cząstkowe wodoru ustala się na przemian tak, że prędkość tworzenia się wolnych rodników zależna od temperatury przewyższa prędkość wodorowania tych wolnych rodników zależną od cząstkowego ciśnienia wodoru dotąd aż niewielka część od ułamka procentu wagowego do maksymalnie 9% wagowych wydajności ciał stałych osiągalnej przy danym rozpuszczalniku i gatunku węgla drogą połączeń chemicznych pomiędzy sobą albo z drobniejszymi nierozpuszczalnymi cząstkami przekształci się w większe cząstki, ułatwiające oddzielenie ciał stałych od roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że niewielka część wynosi mniej niż 5%, korzystnie mniej niż 3% maksymalnie osiągalnej wydajności rozpuszczalnych ciał stałych.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawieszinę węgla początkowo wolno ogrzewa się z prędkością 2,5—8°C na minutę, korzystnie 4—7°C na minutę, a zwłaszcza 5°C na minutę do właściwej temperatury ekstrakcji, a ogrzewanie prowadzi się w całym zakresie temperatur, w którym rozpoczyna się tworzenie się wolnych rodników ekstrahowanych składników węgla, przy czym ogrzewanie prowadzi się początkowo bez wodoru lub przy jego ciśnieniu mniejszym od wystarczającego do przekształcenia wolnych rodników w wymienione nierozpuszczalne cząstki, po czym ogrzewanie kontynuuje się przy dodatku wodoru w ilości dostatecznej do utrzymania aktywnych warunków wodorowania do właściwej temperatury ekstrakcji wyższej co najmniej 10°C, korzystnie 20°C od temperatury dodawania wodoru.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że wódór w ilości wystarczającej dodaje się w zakresie temperatury 350—400°C, korzystnie 370—395°C, a zwłaszcza 380—390°C, a ekstrakcję wodorującą prowadzi się po ogrzaniu wsadu przy niedoborze wodoru w temperaturze co najmniej 10°C wyższej, a mianowicie 400—500°C, korzystnie 410—450°C, a zwłaszcza 420°C.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zwiększenie cząstek przeprowadza się drogą kon-

trołowanego miejscowego przegrzania, zwłaszcza w ten sposób, że wytwarza się miejscowe strefy podwyższonych temperatur na przykład przy ściankach reaktora, w których prędkość tworzenia rodników przewyższa prędkość ich wodorowania.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas głównego etapu wodorowej ekstrakcji rozpuszczalnikowej stosuje się ciśnienie cząstkowe wodoru niższe 30—50% od ustalonego empirycznie, przy którym przebiega maksymalna ekstrakcja węgla, obliczona tak, aby zmniejszenie wydajności ekstrakcji osiągnęło wartość do 30%.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że rozpuszczony produkt ekstrakcji wodorującej poddaje się końcowej obróbce cieplnej przy wyższej temperaturze od temperatury ekstrakcji, na przykład w zakresie 450—550°C, korzystnie 450—500°C, a zwłaszcza 450—480°C na przykład w temperaturze 460°C.

8. Sposób według zastrz. 7, **znamienny tym**, że obróbkę cieplną prowadzi się bez wodoru albo przy zmniejszonym ciśnieniu cząstkowym wodoru.

9. Sposób według zastrz. 8, **znamienny tym**, że cząstkowe ciśnienie wodoru zmniejsza się przez jego redukcję, korzystnie stopniowo na drodze przepływu materiału z etapu ekstrakcji do etapu filtrowania.