



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

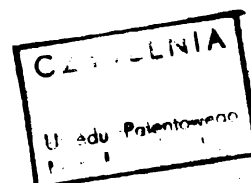
Zgłoszono: 14.09.77 (P. 200835)

Pierwszeństwo: 24.09.76 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 24.04.78

Opis patentowy opublikowano: 10.05.1982

Int. Cl.² C10G 23/02



Twórcy wynalazku: Howard George McIlvried III, Angelo Anthony
Montagna

Uprawniony z patentu: Gulf Research & Development Company,
Pittsburgh (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób hydrowyodróżnienia ciekłych olejów węglowodorowych zawierających substancje stałe

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób hydrowyodróżnienia ciekłych olejów węglowodorowych zawierających substancje stałe, zwłaszcza ciekłych olejów pochodzących z węgla, łupków naftowych i piasków bitumicznych. Określenie „ciekłe oleje węglowodorowe” obejmuje organiczne ciecze otrzymane przez fizyczną i/albo chemiczną przeróbkę węgla, łupków naftowych i piasków bitumicznych. Oleje te mogą zawierać związki siarki, tlenu, azotu i innych pierwiastków oraz czyste węglowodory.

Ciekłe oleje węglowodorowe mogą zawierać ciała stałe zakłócające ich dalszy przerób i trafiające do ciekłych olejów podczas ich produkcji, przechowywania lub przetwarzania.

Ciekłe oleje węglowodorowe są od dawna znane w technice i można je wytwarzać wieloma sposobami. Informacje na ten temat można znaleźć np. w Kirk — Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, wydanie drugie, 1969, John Wiley and Sons, New York, tom 5, strony 606—678 (ciekłe oleje z węgla), tom 18, str. 1—20 (ciekłe oleje z łupków naftowych) i tom 19, str. 682—732 (ciekłe oleje z piasków bitumicznych).

Wprawdzie te ciekłe oleje węglowodorowe różnią się znacznie swym składem, ale głównie składają się z jedno- i wielopierścieniowych związków aromatycznych, z których niektóre mogą zawierać siarkę, azot i/albo tlen związane chemicznie. Na ogół, ich przybliżony skład w przeliczeniu na olej nie zawierający wody ani substancji stałych jest taki jak podano w tablicy I w procentach wagowych.

2

Tablica I

Pierwiastek	Szeroki zakres	Wąski zakres
Węgiel	80—95	83—92
Wodór	5—15	5—13
Azot	0,1—4	0,1—3
Tlen	0,1—4	0,1—2,5
Siarka	0,1—10	0,1—5

10

Ciała stałe, które mogą towarzyszyć tym ciekłym olejom węglowodorowym zawierają ponad około 50% wagowych składników nieorganicznych, na ogół od około 60 do około 98% wagowych. Na ogół, te składniki nieorganiczne stanowią np. związki żelaza, takie jak piryt, związki zawierające krzemionkę, takie jak kwarc, kaolin, mika, montmorylonit i zeolity, węglany metali, takie jak kalcyt, dolomit i malkolit i inne. W stosunku do ciężaru ciekłego oleju węglowodorowego zawartość w nim ciał stałych waha się od około 0,1 do około 2% wagowych.

15

20

25

30

W celu podwyższenia jakości, to znaczy polepszenia właściwości fizycznych i/lub chemicznych ciekłego oleju węglowodorowego, zwykle stosuje się przepuszczanie oleju razem z wodorem przez reaktor z fluidalnym złożem katalizatora albo przez reaktor zawierający katalizator w złożu nieruchomym. W przypadku złoża fluidalnego, stopień ścierania w reaktorze jest wysoki i występują poważne straty katalizatora. Jeśli w dodatku przerabiany olej węglowodorowy zawiera substancje stałe, to otrzymuje się jeszcze gorsze wyniki, ponieważ substancje stałe obecne w cie-

kłym oleju węglowodorowym zwiększają straty na skutek ścierania.

Stosowane ogólnie reaktory ze złożem nieruchomym pracują dobrze jeśli ciekły olej węglowodorowy nie zawiera substancji stałych. Jednakże, jeśli przerabiany olej zawiera więcej niż kilka części substancji stałych na milion części oleju, to znane reaktory z nieruchomym złożem szybko zatykają się i nie nadają się do dalszej pracy.

Z opisu patentowego St. Zj. Am. nr 2 985 582 znane jest usuwanie popiołu z olejów surowych, smół i ich pozostałości przez ogrzewanie tych surowców do temperatury co najmniej 250°C i następnie kontaktowanie ogrzanego produktu z substancjami o dużej powierzchni. Według opisu patentowego St. Zj. Am. nr 3 575 847 ciekły produkt ze strefy upłyniania węgla poddaje się hydrokrakingowi w obecności kulistych katalizatorów uwodorniania.

Proces będący przedmiotem wynalazku ma na celu polepszenie właściwości fizycznych ciekłego oleju węglowodorowego, np. zmniejszenie ciężaru właściwego, temperatury płynności i/lub lepkości i/lub właściwości chemicznych, na przykład zmniejszenie zawartości siarki, tlenu i/lub azotu.

Sposób według wynalazku umożliwił przetwórcę ciekłych olejów węglowodorowych zawierających substancje stałe z uniknięciem tych wad znanych sposobów i wytwarzanie ciekłego oleju węglowodorowego o lepszych właściwościach fizycznych i/lub chemicznych. Substancji stałych obecnych w olejach przerabianych sposobem według wynalazku nie można łatwo usunąć żadną z dotychczas znanych metod.

Sposób według wynalazku polega na przepuszczaniu ciekłego oleju węglowodorowego zawierającego substancje stałe i wodoru przez wolne przestrzenie nieruchomego złoża katalizatora w warunkach temperatury i ciśnienia stosowanych w procesie uwodorniania. Cechą tego sposobu jest to, że stosuje się katalizator, którego cząstki w najcieńszej części mają grubość ścian wynoszącą powyżej około 0,079—1,27 cm, przy czym złożo katalizatora ma wolną przestrzeń reaktora wynoszącą około 50—90% objętościowych.

Po uwodornieniu substancje stałe, które były obecne w produkcie wyjściowym można usuwać ze strumienia produktu, który następnie można poddawać destylacji, otrzymując produkty o różnych zakresach temperatury wrzenia. Niektóre produkty stosowane są bez dalszej przeróbki jako paliwa. Pozostałość można dalej poddawać znanym procesom przetwórstwa naftowego, w tym kringowi, hydrokrakingowi, uwodornianiu i podobnym.

W sposobie według wynalazku, ciekły olej węglowodorowy poddaje się skutecznie uwodornianiu i przemianom na żądany produkt z wysokimi wydajnościami i aczkolwiek w procesie tym stosuje się nieruchome złożo katalizatora i ciekły olej węglowodorowy zawiera faktycznie znaczne ilości substancji stałych, to jednak nieoczekiwanie nie występuje tu znaczny spadek ciśnienia w złożu katalizatora ani też niepożądane ścieranie poszczególnych cząstek katalizatora.

W procesie realizowanym sposobem według wynalazku ciekły olej węglowodorowy zawierający substancje stałe kontaktuje się z wodorem w obecności katalizatora uwodorniania, w temperaturze około 260°C—480°C, korzystnie około 340—430°C, pod ciśnieniem około 35—703 kG/cm², korzystnie około 70—281 kG/cm², stosując prędkość przepływu ciekłego oleju węglowodorowego wynoszącą około 0,2—50 kg, korzystnie około 1,0—25 kg na 1 kg katalizatora i 1 godzinę oraz wprowadzając wodór w ilości

około 178—3560 m³, korzystnie około 356—2136 m³ na 1 m³ ciekłego oleju zawierającego substancje stałe.

Wybór ścisłych warunków procesu zależy zwłaszcza od katalizatora, surowca poddawającego przeróbce oraz pożądanego stopnia przemiany fizycznej, i/lub chemicznej. Korzystne jest stosowanie jak najniższej temperatury, niezbędnej do otrzymania żądanych wyników, ponieważ prędkość wytwarzania się koksu i prędkość dezaktywacji katalizatora wzrastają wyraźnie ze wzrostem temperatury reakcji.

Stopień zwracania wodoru do obiegu nie różni się zasadniczo przy różnych szarżach surowca i powinien wynosić na przykład około 178—2670 m³, korzystnie około 356—1780 m³ na 1 m³ ciekłego oleju węglowodorowego zawierającego substancje stałe.

W procesie realizowanym sposobem według wynalazku można wprowadzić stosować dowolne katalizatory aktywujące proces uwodorniania, ale korzystnie stosuje się katalizator zawierający co najmniej jeden składnik uwodorniający taki jak metal, siarczki metali i/lub tlenki metali z grup VI i VIII tablicy okresowego układu pierwiastków. Spośród metali o właściwościach katalizujących uwodornianie szczególnie korzystne są nikiel, kobalt, molibden i wolfram. Szczególnie korzystnie stosuje się katalizatory stanowiące (a) kombinację zawierającą około 2—25%, zwłaszcza około 4—16% wagowych molibdenu i przynajmniej jeden z metali z grupy żelaza, przy czym metale z grupy żelaza powinny być w takiej ilości, aby ich stosunek atomowy do molibdenu był mniejszy niż około 1,0 oraz (b) kombinację zawierającą około 5—40%, korzystnie około 10—25% wagowych niklu i wolframu, przy czym stosunek atomowy wolframu do niklu powinien wynosić od około 0,1:1 do około 5:1, korzystnie od około 0,3:1 do około 4:1 i katalizator uwodorniania jest osadzony na porowatym nośniku. Do tych katalizatorów z VI i VIII grupy można stosować aktywatory w ilościach nie przewyższających około 8%, a korzystnie mniejszych od około 5%. Najlepszymi promotorami są pierwiastki z grup II i IV, zwłaszcza Ti, Zr, Sr, Mg, Zn i Sn. Katalizatory typu (a) mogą zawierać molibden w ilościach ogólnie stosowanych to jest około 2—25% wagowych w stosunku do całkowitej masy katalizatora łącznie z porowatym nośnikiem. Można stosować mniejsze ilości molibdenu niż około 2%, lecz obniża to aktywność. Można również stosować ilości powyżej 25%, lecz nie zwiększa to aktywności, a powoduje wydatki. Ilości metali z grupy żelaza w katalizatorach typu (a) i (b) mogą zmieniać się w granicach powyższych proporcji, jednakże w katalizatorach typu (a) korzystniej jest stosować dwa metale z grupy żelaza, obydwie w stosunku atomowym do molibdenu od około 0,1 do około 0,2. Można wprowadzić stosować wszystkie metale z grupy żelaza, lecz najkorzystniej stosuje się tylko dwa. Jeżeli jednak stosuje się aktywator z grupy IVB, wtedy stosuje się tylko jeden pierwiastek z grupy żelaza. Ilość składnika uwodorniania w przeliczeniu na metal może dogodnie wynosić od około 0,5 do około 40% wagowych, ale zwykle stosuje się około 2—30% wagowych w stosunku do masy katalizatora z nośnikiem.

W przypadku katalizatora typu (a) korzystnie jest stosować katalizator zawierający około 4—16%, zwłaszcza około 8% wagowych molibdenu, około 0,5% wagowych niklu i około 0,5—5% zwłaszcza około 1,0% wagowy kobaltu. Przy stosowaniu katalizatora typu (b) korzystnie stosuje się preparat zawierający około 15—25%, np. około 10% wagowych wolframu i około 2—10%, np. około 6%

wagowych niklu, osadzony na porowatym nośniku, takim jak tlenek glinowy.

Wyżej wymienione aktywne katalizatory uwodorniania mogą występować również jako mieszaniny. Z drugiej strony można również stosować kombinacje chemiczne tlenków lub siarczków metali z grupy żelaza z tlenkami i/lub siarczkami metali z grupy IV. Te katalitycznie działające substancje można stosować z różnorodnymi, wysoce porowatymi podstawami lub nośnikami, które mogą ewentualnie wykazywać aktywność katalityczną. Przykładami takich nośników są tlenek glinowy, boksyt, żel krzemionkowy, ziemia okrzemkowa, dwutlenek toru, dwutlenek cyrkonu, sita molekularne lub inne zeolity, zarówno naturalne jak i syntetyczne lub mieszaniny powyższych nośników, pod warunkiem, że stosowany nośnik ma pory dostatecznie duże, aby uniknąć szybkiego zatkania się w wyniku osadzania się popiołu i/lub organo-metalicznych składników przerabianego ciekłego oleju węglowodorowego zawierającego substancje stałe.

Określenia „wysoce porowaty” i „dostatecznie duże pory” oznaczają objętość porów od około 0,1 do około 1,0 cm³/g, korzystnie od około 0,25 do około 0,8 cm³/g, powierzchnię właściwą około 50—450 m²/g, korzystnie około 80—300 m²/g i wielkość promienia porów (mierzona za pomocą N₂) od około 10 Å do około 300 Å, przy czym przeciętny promień porów wynosi od około 20 Å do około 150 Å. Katalizator opisano dokładniej poniżej.

Reakcję przeróbki ciekłego oleju węglowodorowego zawierającego ciała stałe realizowaną sposobem według wynalazku prowadzi się aż do znacznego obniżenia aktywności katalizatora w wyniku osadzania się na nim popiołu i/lub koksu lub innych substancji węglowych, przy czym reakcję tę prowadzi się nieprzerwanie przez dłuższy okres czasu zanim będzie wymagana regeneracja katalizatora. Kiedy regeneracja katalizatora okaże się potrzebna można go regenerować przez spalanie, to jest przez kontaktowanie z gazem zawierającym tlen, takim jak powietrze, w podwyższonej temperaturze, zwykle około 400°C lub dowolnym innym sposobem, stosowanym zwykle do regeneracji katalizatorów uwodorniania. Sposób regeneracji katalizatora nie wchodzi w zakres wynalazku.

Na rysunku fig. 1 przedstawia schemat przykładu układu do stosowania sposobu według wynalazku, a fig. 2—7 przedstawiają w rzucie aksonometrycznym typowe kształty katalizatora, który można stosować w tym procesie. Oprócz kształtów katalizatora przedstawionych na figurach 2—7, katalizator może mieć kształt siodełek Berli'a i Intalox, pierścieni Raschiga i wytłaczanych gwiazdek.

Jak wynika z fig. 1, ciekły olej węglowodorowy zawierający substancje stałe wprowadza się do układu przewodem 2, a wodór przewodem 4. Mieszanina wytworzona w przewodzie 6 podawana jest od dołu do reaktora 8. W razie potrzeby mieszaninę w przewodzie 6 przed wprowadzeniem do reaktora 8 można wstępnie ogrzewać za pomocą dowolnych urządzeń wymiany ciepła nie uwidoczniomych na rysunku. Można wprowadzić wprowadzać mieszaninę oleju i wodoru do reaktora 8 od góry, to jest w strumieniu opadającym, ale korzystniejsze jest podawanie mieszaniny oleju i wodoru od dołu reaktora 8 i przepuszczanie jej przez ten reaktor w strumieniu wznosnym, prowadząc reakcję w zalanym złożu.

Wprowadzić na rysunku pokazano, że wodór wprowadza się łącznie z olejem od dołu do reaktora 8, ale wodór można też wprowadzać w wielu miejscach do reaktora.

Strumień wodoru zawiera korzystnie co najmniej 60% wodoru, pozostałość stanowi gaz, taki jak azot, tlenek węgla, dwutlenek węgla i/lub węglowodory o niskim ciężarze cząsteczkowym, takie jak metan. Szybkość przepływu gazu utrzymuje się znacznie powyżej przepływu laminarnego, to znaczy, przyjmując dla celów wyliczeń, że gaz jest w zasadzie jedynym medium płynącym przez określoną poniżej wolną przestrzeń reaktora, zmodyfikowana liczbą Reynoldsa N'_{Re} jest znacznie większa niż 10 (liczba ta jest omówiona w Perry's Chemical Engineer's Handbook, McGraw-Hill, New York, IV wydanie, 1967 r., str. 5—50 i 5—51). Na ogół N'_{Re} powinna wynosić > 100, korzystnie > 500.

Katalizatorem 10 może być każdy katalizator uwodorniania omówiony powyżej, lecz korzystne jest, aby jego składniki katalityczne składały się z molibdenu, niklu i kobaltu lub titanu w połączeniu z nośnikiem, takim jak tlenek glinu, przy czym katalizator wypełnia głównie przestrzeń w reaktorze pomiędzy siatką podtrzymującą 12 i sitem zatrzymującym 14. W praktyce, w celu otrzymaniażądanego uwodornienia bez znacznego wzrostu spadku ciśnienia w złożu katalizatora, konieczne jest, aby katalizator osadzony był tak, aby wolna przestrzeń w złożu reaktora osadziła się w określonych krytycznych granicach.

Przez „wolną przestrzeń reaktora” rozumie się procent wolnej przestrzeni gazowej z wyłączeniem porów w cząstkach katalizatora leżącego pomiędzy siatką podtrzymującą 12 i sitem zatrzymującym 14. Jak podano powyżej, wolna przestrzeń reaktora powinna wynosić około 50—90% objętościowych, korzystnie około 50—80% objętościowych złoża katalizatora.

Katalizator umieszcza się w reaktorze bezładnie. Znając objętość nasypową wybranych kształtek stanowiących katalizator, wymiary przestrzeni reaktora, w której ma znaleźć się złożo oraz żadaną wartość wolnej przestrzeni reaktora, łatwo jest wyliczyć jaką ilość danego katalizatora należy umieścić w reaktorze, aby tę wolną przestrzeń uzyskać.

Użyty katalizator może mieć dowolny odpowiedni kształt, ale nie kulisty, tak, aby osadzony dowolnie w reaktorze zabezpieczał określoną powyżej wolną przestrzeń reaktora. Zgodnie z wynalazkiem największa czyli maksymalna grubość ściany cząstek reaktora wynosi około 0,079—1,27 cm, korzystnie 0,079—0,64 cm. Przez „grubość ściany” rozumie się grubość najmniejszej części cząstki katalizatora w przekroju poprzecznym, z wyłączeniem występów, na przykład końcowych punktów gwiazdy. Tak na przykład, w przypadku katalizatora uwidocznionego na fig. 2 grubość ściany powinna wynosić połowę różnicy pomiędzy wewnętrzną i zewnętrzną średnicą cząstki. W przypadku katalizatora przedstawionego na fig. 5 grubość ściany powinna wynosić połowę różnicy pomiędzy długością boków wewnętrznego i zewnętrznego kwadratu, a w przypadku katalizatora według fig. 7 grubość ściany powinna wynosić połowę różnicy pomiędzy średnicą wewnętrzną i średnicą koła przechodzącego przez punkty wgłębienia pomiędzy ramionami gwiazdy. W innych przypadkach grubość ściany określa się analogicznie.

W przypadku stosowania cząstek katalizatora z otworem przebiegającym na wylot, na przykład w kształcie cylindrów, które korzystnie stosuje się w sposobie według wynalazku, otwór ten może mieć prześwit około 0,16—2,54 cm, korzystnie około 0,32—1,27 cm. Stosunek długości do średnicy zewnętrznej $\left(\frac{L}{D}\right)$ tego typu cylindrów powinien

mieścić się w granicach od około 0,1:1 do około 5:1, korzystać od około 0,3:1 do około 2:1. Nośnik katalizatora, jak wspomniano, można wytwarzać w dowolnym żądanym kształcie i następnie nasycać lub powlekać go składnikami katalitycznymi w jakikolwiek dogodny sposób, albo można mieszać nośnik ze składnikami katalitycznymi i wytlaczać lub prasować tak, aby otrzymać określoną wolną przestrzeń reaktora. Dogodne kształty katalizatora są przykładowo pokazane na fig. fig. 2—7, a w reaktorze 8 cząstki katalizatora są takie jak pokazano na fig. 2.

Gazy z reaktora 8 kieruje się przewodem 16 do urządzenia 18 do odzyskiwania gazu. Urządzenie 18 zawiera środki odpowiednie dla oddzielania gazów od cieczy. Gazy oddzielone w urządzeniu 18 prowadzi się przewodem 20 do wytwórni wodoru 22, gdzie wodór zawraca się, a wszystkie gazy węglowodorowe o małym ciężarze cząsteczkowym przeprowadza się w wodór. Ciecze z urządzenia 18 można przesyłać przewodem 21 do magazynu produktu 32. Zależnie od kalkulacji ekonomicznych, gazy węglowodorowe o małym ciężarze cząsteczkowym można sprzedawać, a wodór wytwarzać innym dogodnym sposobem, takim jak zgazowywanie węgla, albo też jako źródło wodoru można stosować strumień produktu zawierający niepożądane składniki, takie jak wysokowrzące smoły lub odpadowe ciała stałe. Wodór zawraca się następnie przewodem 4 do reaktora 8. Świeży wodór niezbędny w procesie doprowadza się przewodem 24. Ciepłe produkty zawierające nieco substancji stałych odprowadza się z reaktora 8 przewodem 26 do urządzenia 28 do oddzielania substancji stałych. W razie potrzeby urządzenie 28 można cminąć i w tym przypadku ciekłe produkty odprowadzane z reaktora 8 można przesyłać bezpośrednio przewodem 30 do magazynu 32. Urządzenie 28 do oddzielania substancji stałych zawiera odpowiednie środki do rozdzielania ciał stałych od cieczy, takie jak filtr obrotowy o działaniu ciągłym, wirówka lub odśrodkowy oddzielnik cieczy. Substancje stałe usuwa się z urządzenia 28 przewodem 34, a ciekły produkt prowadzi się przewodem 36 do magazynu 32, z którego odprowadza się go przewodem 38. Ewentualnie, ciekły produkt z magazynu 32 można przesyłać przewodem 40 do zespołu kolumn destylacyjnych 42, skąd odprowadza się różne frakcje przy żądanym ciśnieniu, zwykle pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu odzyskiwania określonych frakcji destylacyjnych, które następnie przesyła się przewodem 44 do parku zbiorników zasobnikowych 46. Następnie, różne produkty można usuwać przewodem 48. Oczywiście przez zmianę warunków reakcji w reaktorze 8, w zakresie warunków wyżej podanych, można osiągnąć większy lub mniejszy hydrokraking, w wyniku którego otrzymuje się bardziej lub mniej ciekły produkt i/lub produkty niżej lub wyżej wrzące, przeznaczone do destylacji w zespole kolumn destylacyjnych 42. Odprowadzany

przewodem 26 produkt zawierający substancje stałe może być kierowany bezpośrednio do zespołu kolumn destylacyjnych i rozdzielany na określone frakcje.

Przykład. W reaktorze o wewnętrznej średnicy 6,03 cm umieszczono 794 g katalizatora, formując złożo o głębokości 71,12 cm. Katalizator miał kształt podobny do przedstawionego na fig. 2, a jego elementy miały zewnętrzną średnicę o grubości 9,5 mm, wewnętrzną średnicę 4,8 mm i średnią długość 19,1 mm. Ogólna objętość złoża katalizatora wynosiła 711 cm³, podczas gdy ogólna objętość reaktora zajęta przez stałe części poszczególnych cząsteczek katalizatora bez wyłączenia porów wynosiła 306 cm³, co dawało wolną objętość reaktora 57%. Katalizator składał się z tlenku glinu, na powierzchni którego znajdowało się 9,5% wagowych trój-metalicznego składnika katalitycznego, zawierającego 1,0% wagowy kobaltu, 0,5% wagowego niklu i 8,0% wagowych molibdenu. Uwodornianiu poddawano olej z łupków naftowych Paraho o lepkości 36,4 cSt w temperaturze 37,7 °C i 4,76 cSt w temperaturze 99 °C, o gęstości 19,6 API. Zawartość popiołu, to jest zawartość stałych substancji mineralnych zdyspergowanych koloidalnie w oleju wynosiła 0,11% wagowych, a według analizy olej zawierał 80,51% wagowych węgla, 11,38% wagowych wodoru, 4,92% wagowych tlenu, 0,32% wagowych siarki i 2,0% wagowych azotu.

Olej łupkowy wprowadzano do reaktora razem z wodorem od dołu i przepływał on ku górze poprzez złożo katalizatora w temperaturze 399 °C i pod ciśnieniem 246 kG/cm². Prędkość doprowadzania wodoru wynosiła 1780 m³ na 1 m³ oleju łupkowego. Założona prędkość podawania oleju łupkowego wynosiła 3,5 kg/godzinę, co odpowiadało prędkości przestrzennej (ciężar oleju łupkowego w stosunku do ciężaru katalizatora na godzinę) 4,4 kg oleju łupkowego na 1 kg katalizatora i na 1 godzinę.

Proces prowadzono nieprzerwanie w ciągu 92 godzin i produkt analizowano po upływie 8, 20, 40, 64 i 92 godzin. Otrzymane wyniki podano w tablicy II, w której podano również analizę wprowadzanego oleju łupkowego. Wyliczono, że podczas przerobu jednej szarży wprowadzono do reaktora wraz z przerabianym olejem 359 g popiołu. Pod koniec pracy stwierdzono w złożu reakcyjnym 51 g popiołu, co równa się 14% ogólnej ilości popiołu wprowadzonego do złoża.

Na podstawie powyższych danych można zauważyć, że przedstawiony proces uwodorniania oleju łupkowego jest bardzo wydajny, zmniejsza zawartość siarki, azotu i tlenu w oleju i znacznie zwiększa gęstość, a wyraźnie zmniejsza lepkość oleju. Wynik ten osiąga się bez istotnego zatykania się reaktora, a zatrzymanie 14% substancji stałych w przebiegu jednej szarży reprezentuje warunki ustalone, gdyż należy zauważyć, że wyniki otrzymane po upływie 92 godzin były równie dobre jak uzyskiwane we wcześniejszej

Tablica II

Godziny pracy	Procenty wagowe					Gęstość °API	Lepkość w cSt w temperaturze 99 °C
	węgiel	wodór	siarka	azot	tlen		
Załadunek	80,51	11,38	0,32	2,0	4,92	19,6	4,80
8	84,51	11,38	0,09	0,99	0,08	29,4	2,74
20	85,81	12,61	0,12	1,04	0,1	29,1	2,87
44	85,75	12,70	0,14	1,01	0,2	29,0	2,86
64	85,78	12,59	0,07	1,17	0,17	28,3	2,99
92	85,81	12,59	0,20	1,18	0,27	28,0	2,98

fazie procesu. Jest to istotne ulepszenie w porównaniu ze znanym procesem prowadzonym w reaktorze ze złożem nieruchomym, który nie ma krytycznej wolnej objętości, w którym to procesie przerób oleju zawierającego więcej niż 20 części wagowych substancji stałych na 1 milion części oleju powoduje zatykanie się reaktora.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób hydrowodowania ciekłych olejów węglowodorowych zawierających substancje stałe, zgodnie z którym ciekły olej węglowodorowy zawierający substancje stałe i wodór przepuszcza się w warunkach odpowiednich dla procesu uwodorniania przez wolne przestrzenie nieruchomego złoża katalizatora uwodorniania, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, którego cząstki w najcieńszej części mają grubość ścian wynoszącą najwyżej około 0,079—1,27 cm, przy czym złożo katalizatora ma wolną przestrzeń reaktora wynoszącą około 50—90% objętościowych

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, którego cząstki mają największą grubość ścian około 0,079—0,64 cm.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się złożo katalizatora mające wolną przestrzeń reaktora wynoszącą 50—90% objętościowych.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator, którego cząstki mają przebiegający na wylot otwór o szerokości około 0,16—2,54 cm.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje

się katalizator, którego cząstki mają przebiegający na wylot otwór o szerokości około 0,32—1,27 cm.

6. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator o cząstkach, których stosunek długości do zewnętrznej średnicy wynosi od około 0,1:1 do około 5:1.

7. Sposób według zastrz. 6, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator o cząstkach, których stosunek długości do zewnętrznej średnicy wynosi od około 0,3:1 do około 2:1.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej z łupków naftowych zawierający substancje stałe.

9. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej z węgla zawierający substancje stałe.

10. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej z piasków bitumicznych zawierający substancje stałe.

11. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej węglowodorowy zawierający około 0,1—5% wagowych substancji stałych.

12. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się olej węglowodorowy zawierający około 0,1—2% wagowych substancji stałych.

13. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator uwodorniania zawierający kombinację siarczków pierwiastków z grupy VI i VIII okresowego układu pierwiastków.

14. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się katalizator uwodorniania zawierający kombinację siarczków molibdenu, niklu i kobaltu.

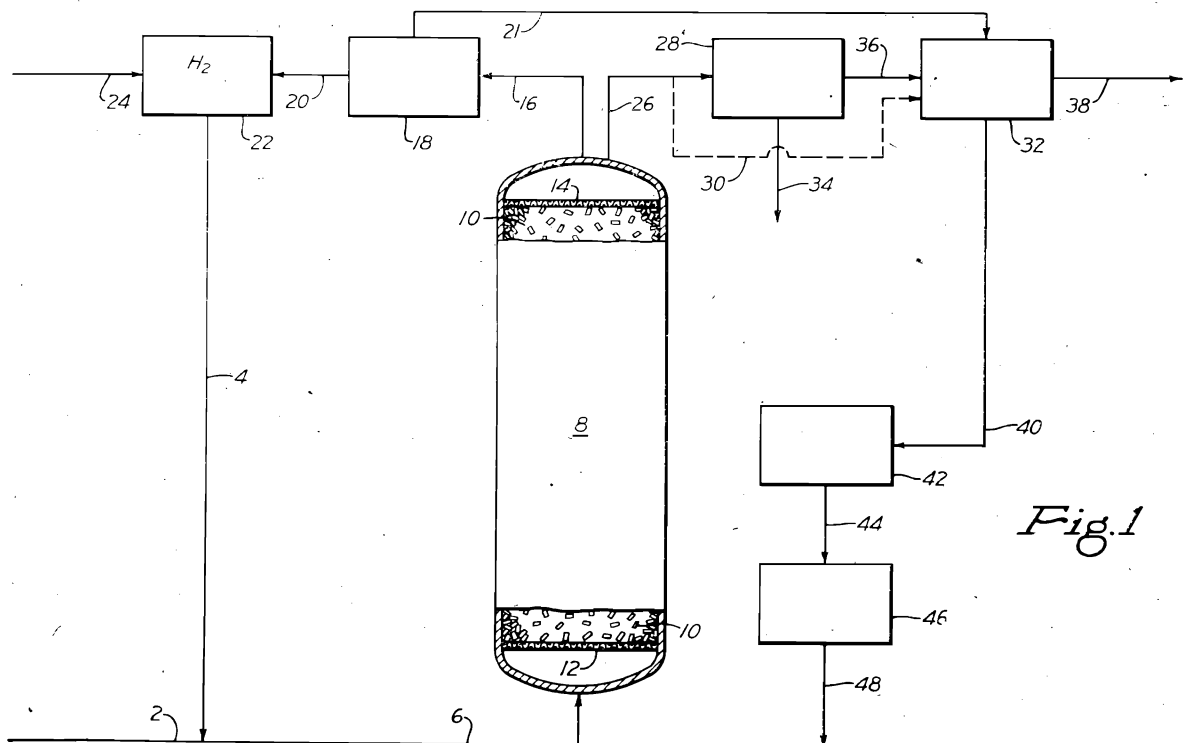


Fig. 1

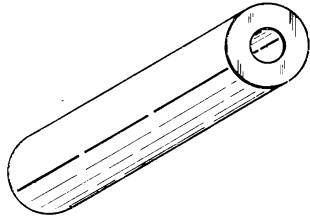


Fig. 2

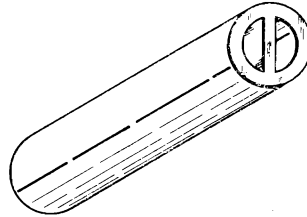


Fig. 3

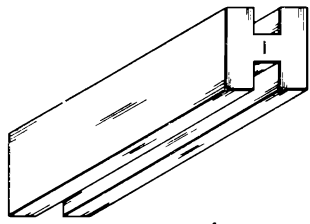


Fig. 4

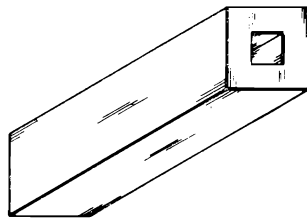


Fig. 5

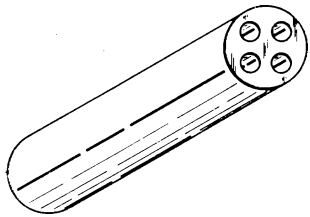


Fig. 6

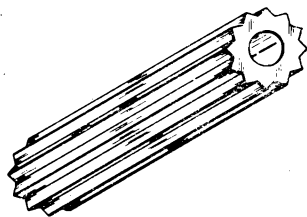


Fig. 7