



C (45) *Patent for a process for the treatment of carbonaceous materials*

(51) Kv.lk.⁴/Int.Cl.⁴ C 10 G 45/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus - Patentansökning	811158
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	14.04.81
(23)	Aikupäivä - Giltighetsdag	14.04.81
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	16.10.81
(44)	Nähtäväksipanon ja kuuljulkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.87
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	15.04.80
USA(US) 140604		Toteennäytetty-Styrkt

(71) (72) Rollan Swanson, 100 Wall Street, New York, New York, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Hiilipitoisten materiaalien hydrokäsittelymenetelmä -
Hydrobehandlingsförfarande av kolhaltigt material

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on menetelmä hiilipitoisten materiaalien hydrokäsittelymiseksi, jossa hiilipitoinen materiaali saatetaan kosketuksiin höyryn ja alkalimetallihydrosulfidien, monosulfidien tai polysulfidien empiiristen hydraattien kanssa materiaalin hydrokrakkaamiseksi, hydrogenoimiseksi tai typen-, metallin- ja/tai rikinpoistamiseksi materiaalista johtamalla haluttaessa samanaikaisesti rikkivetyä reaktiovyöhykkeeseen.

(57) Sammandrag

Uppfinningen hänför sig till ett förfarande för hydrobehandling av kolhaltigt material, varvid det kolhaltiga materialet bringas i kontakt med ånga och med empiriska hydrater av alkalimetallhydrosulfider, -monosulfider eller -polysulfider för hydrokrackande, hydrerande, denitrogenerande, avmetalliserande och/eller avsvavlande av det kolhaltiga materialet, varvid eventuellt svavelväte samtidigt matas till reaktionszon.

Hiilipitoisten materiaalien hydrokäsittelymenetelmä

Keksintö koskee menetelmää, jolla hiilipitoisia aineita hydrokäsittelään käyttämällä hyväksi tiettyjä alkali-
5 metallien rikkiyhdisteiden hydraatteja.

Tunnetaan monia menetelmiä maaöljyjen ja vastaavien
käsittelemiseksi alkalimetalliyhdisteillä ja sulfideilla.
US-patentissa nro 3 252 774 on esimerkiksi esitetty mene-
telmä vetypitoisten kaasujen tuottamiseksi nestemäisistä
10 hiilivedyistä krakkaamalla siten, että tuote saatetaan ve-
sihöyryn läsnäollessa kosketuksiin sulatteen alkalimetalli-
yhdisteen kanssa (esimerkiksi sulfidisulatteen kanssa) noin
427-982°C:n lämpötilassa.

US-patentin nro 3 617 529 mukaisesti poistetaan al-
15 kuainerikki maaöljystä saattamalla öljy huoneen lämpöti-
lassa kosketuksiin vesiliuoksen kanssa, mikä sisältää jo-
ko pelkkää natriumvetysulfidia tai natriumvetysulfidia yh-
dessä natriumhydroksidin ja ammoniumhydroksidin kanssa.
Vesiliuos ja öljy erotetaan ja vesiliuosta käsitellään kon-
20 taktivaiheen aikana muodostuneista polysulfideista peräisin
olevan rikin poistamiseksi.

US-patenteissa nro 3 787 315 ja 3 788 978 on esitet-
ty menetelmä maaöljyjen rikinpoistoon. Rikin poistamiseksi
öljy saatetaan kosketuksiin yhdessä vedyn kanssa alkali-
25 metallin tai -metalliseoksen kanssa sulfidin aikaansaami-
seksi. Sulfidi erotetaan öljystä käsittelemällä rikkivedyllä
ja erottunutta monosulfidia käsitellään natriumpolysulfidil-
la pienemmän rikkipitoisuuden omaavan sulfidin aikaansaami-
seksi, joka puolestaan elektrolysoidaan natriumiksi.

30 US-patentissa nro 3 816 298 on esitetty kaksivaihei-
nen menetelmä raskaiden hiilivetyjen (esim. tyhjötislaus-
jäännöksen) jalostamiseksi (osittain poistamalla rikkiä,
hydrogenoimalla ja hydrokrakkaamalla) nestemäisiksi hiili-
vedyiksi ja vetyä sisältäväksi kaasuksi. Ensimmäisessä
35 vaiheessa syötetty hiilivety saatetaan kosketuksiin vetyä
ja hiilidioksidia sisältävän kaasun kanssa, jonkin lukui-
sista katalyyteistä läsnäollessa, jotka käsittävät alkali-

metallisulfideja ja vetysulfideja. Paineen tulee olla 10,5 aty:n yläpuolella ja keskimääräisen lämpötilan 371-593°C. Esimerkkinä on esitetty syöttövesihöyryn (kuten myös vedyn ja hiilidioksidien) syöttö K_2CO_3 -katalyyttiä käytettäessä
5 paineessa 23,8 aty ja lämpötilassa 488°C. Sivutuote, kiinteä hiilipitoinen materiaali, saostuu katalyyttiin ja osa katalyytistä siirretään toiseen reaktiovaiheeseen, jossa sitä käsitellään höyryllä yli 10,5 aty:n paineessa ja keskimäärin yli 649°C:n lämpötilassa.

10 US-patentissa nro 4 003 823 on esitetty toinen menetelmä raskaiden hiilivetyjen jalostamiseksi, jossa hiilivedyt saatetaan kosketuksiin alkalimetallihydroksidien kanssa vedyn paineessa noin 35-350 aty ja lämpötila noin 260-1093°C. Reaktiovyöhykkeestä poistettuihin tuotteisiin voi-
15 daan lisätä rikkivetyä reaktorissa olevien alkalimetallisulfidien muuttamiseksi vetysulfideiksi ensimmäisenä vaiheena alkalimetallihydroksidien regeneroimiseksi.

US-patentissa nro 4 018 572 on esitetty menetelmä fossiilisten polttoaineiden rikinpoistoon, jossa tuote saatetaan kosketuksiin sulien alkalimetallipolysulfidien vesiliuosten kanssa suuremman rikkipitoisuuden omaavien suo-
20 lojen muodostamiseksi, jotka hajotetaan vähemmän rikkiä sisältävien polysulfidien regeneroimiseksi.

US-patentissa nro 4 119 528 on esitetty toinen menetelmä raskaiden hiilipitoisten tuotteiden käsittelemiseksi käyttämällä kaliumsulfidia ja vetyä paineissa n. 35-350 aty ja lämpötilassa 260-1093°C. Tuotteista poistetaan rikki, alhaalla kiehuvat öljyt ja kaliumvetysulfidi, joka voidaan muuntaa takaisin kaliumsulfidiksi. Kaliumsulfidi
30 voidaan syöttää reaktoriin sellaisenaan tai valmistaa in situ antamalla erilaisten kaliumyhdisteiden reagoida rikkiyhdisteiden, kuten rikkivedyn, kanssa. Kaliumsulfidi voidaan myös valmistaa pelkistämällä vetysulfidin tai polysulfidien tapaisia kaliumyhdisteitä vedyn tapaisilla pel-
35 kistimillä. Sulfidi voidaan myös valmistaa kaliumhydrosulfidista korkeassa lämpötilassa vesihöyryttämällä. Suositeltavinta on käyttää kalium- ja natriumsulfidien seosta,

sillä natriumsulfidi toimii reaktion aikana syntyvän rik-
kivedyn "vastaanottajana", joka muutoin reagoisi kalium-
sulfidin kanssa muodostaen "inaktiivisen" kaliumhydrosulfi-
din. Myöskin seuraavat US-patentit käsittelevät raakaöljy-
5 jakeiden ja vastaavien alkalimetalliyhdisteillä ja -sulfi-
deilla tapahtuvaa käsittelyä: 1 300 816, 1 403 005,
1 729 943, 1 938 672, 1 974 724, 2 145 657, 2 950 245,
3 112 257, 3 185 641, 3 368 875, 3 354 081, 3 382 168,
3 483 119, 3 553 279, 3 565 792, 3 663 431, 3 745 109 ja
10 4 007 109.

Ongelmana aikaisemmissa menetelmissä, mukaan lukien
myös yllä mainitut, ovat hankalat prosessiolosuhteet, kuten
esimerkiksi korkea lämpötila ja/tai paine, jotka vaaditaan
hyödyllisten tuotteiden saannon pitämiseksi korkeana. Ky-
15 seessä oleva keksintö on tarkoitettu ratkaisuksi aikaisem-
piin ongelmiin.

Nyt on yllättäen havaittu, että käyttämällä hydro-
käsittelymenetelmässä empiiristä hydraattireagenssia, joka
selitetään myöhemmin tarkemmin, hyödyllisten tuotteiden
20 saanto on, ainoastaan suhteellisen lievissä prosessiolo-
suhteissa, paljon korkeampi kuin missään tunnetussa hydro-
käsittelyssä, aikaisemmin mainitut menetelmät mukaan lukien.
Reaktiolämpötilan ei esimerkiksi tarvitse keksinnön mukai-
sessa menetelmässä olla yli n. 410°C , eikä paineen tarvit-
25 se olla ilmakehän paineesta poikkeava. Koska myöskin kon-
versio ja hyödyllisten tuotteiden saanto ovat keksinnön mu-
kaisessa menetelmässä hämmästyttävän korkeita ja sen pro-
sessiolosuhteet ovat halvemmat, voidaan odottaa kuluttaja-
kustannusten pienenemistä. Keksintö koskee hiilipitoisten
30 materiaalien käsittelyä, keksinnölle on tunnusomaista, että
hiilipitoinen materiaali saatetaan reaktioastiassa koske-
tuksiin vesihöyryn ja rikkiä sisältävän yhdisteen empii-
risen hydraatin käsittävän reagenssin kanssa, joka käsittää
alkalimetallivetysulfidit, alkalimetallimonosulfidit, tai
35 alkalimetallipolysulfidit ja näiden seokset.

Missään edellä mainituista US-patenteista ei esi-
tetä eikä suositella alkalimetallivetysulfididien, -sulfidien

tai -polysulfidien empiiristen hydraattien käyttöä hiilipitoisten materiaalien hydrokäsittelyssä (esim. hydrogenoinnissa ja hydrokrakkauksessa) keksinnön mukaisessa mielessä.

5 Tässä yhteydessä käytettynä termi "hiilipitoinen materiaali" käsittää öljyt, öljyliuskeen, öljyhiekat ja vastaavat, muttei hiiltä. Siten termi "hiilipitoinen materiaali" käsittää raakaöljyt, normaalipaineiset tislauSJäännökset (krakatut ja krakkaamattomat), tyhjötislauSJäännökset
10 (viskositeettihajotetut ja hajottamattomat) ja raakaöljyyn pohjautumattomat öljyt. "hydrokäsittely" käsittää hydrogenoinnin ja hydrokrakkauksen. Termiä "empiirinen hydraatti" käytetään, koska tämän keksinnön reagenssit esiintyvät hydraatteina siten, että ne sisältävät sidottua tai liittynyttä vettä, joka vapautuu määrättyssä lämpötilassa, kun reagensseja kuumennetaan.
15

Vesihöyryn käyttö keksinnön mukaisessa menetelmässä on oleellista, koska se säilyttää reagenssit niiden empiirisessä hydratoituneessa (korkea-aktiivisessa) muodossa.

20 Uudella menetelmällä on monia etuja. Paitsi jo aikaisemmin mainittuja etuja, tapahtuu samanaikaisesti hydrokäsittelyn aikana myös typen ja metallien poistoa. Riippuen reaktio-olosuhteista ja käytetyistä reagensseista, voi tapahtua myös rikin poistoa; ks. US-patenttia nro 4 160 721,
25 jossa on esitetty rikinpoistomenetelmä.

Tehokkuus ja saavutettava hydrokäsittelyaste ovat hyvin suuret. Esimerkiksi edullisessa suoritusmuodossa, jossa rikkivetyä muiden ohella johdetaan reaktiovyöhykkeeseen, jossa alunperin yli 343°C:n alkukiehumispisteen omaavaa jäännöstä käsitellään yhdessä ajossa, oleellisesti kaikki saatavat tuotteet kiehuvat alle 343°C lämpötilassa. Tämä kuvaa korkeaa krakkausastetta ja saavutettavissa olevia suhteellisen lieviä reaktio-olosuhteita kyseessä olevassa keksinnössä.
30

Keksinnön muut edut ilmenevät seuraavassa selvityksessä.
35

Keksinnön mukainen menetelmä käsittää hiilipitoisen aineen saattamisen kosketuksiin reagenssin kanssa.

Hiilipitoinen materiaali käytetään tavallisesti nestefaasina, mutta alustavan tutkimuksen mukaan myös kontaktia kaasufaasissa voidaan käyttää. Vesihöyryä johdetaan reaktioseoksen läpi reagenssin pitämiseksi sen empiirisesti hydratussa (erittäin reaktiokykyisessä) muodossa. (Hiilipitoisille materiaaleille, joilla on korkea nafteenihappopitoisuus, on vesihöyrymäärä pidettävä minimissä, sillä vesi pyrkii hajottamaan niitä. Tällaisissa tapauksissa on suotavaa johtaa mukaan vetyä.) Vapaa nestemäinen vesi aiheuttaa reagenssin hajoamista ja reaktio-olosuhteet on tästä johtuen valittava siten, ettei merkittäviä määriä nesteistä vettä esiinny. Suositeltavinta on valita olosuhteet sellaisiksi, ettei nestemäistä vettä käytännöllisesti katsoen ollenkaan esiinny reaktiovyöhykkeessä.

Reaktioseos kuumennetaan käsiteltävän tuotteen höyrystämiseksi ja vesihöyry ja tuote poistetaan reaktiovyöhykkeestä, jäähdytetään ja erotetaan. Jos niin halutaan, voidaan tuote poistaa sarjana tislauSJakeita ja kierrättää raskaammat (korkeampi kiehumislämpötila) jakeet uudelleen käsiteltäviksi. Vesihöyryä ja höyrystynyttä tuotetta ei tarvitse poistaa jatkuvasti tai ollenkaan; kuitenkin ilman jaksottaista poistoa paine nousee ja aiheuttaa vesihöyryn tiivistymistä. Tämä puolestaan hajottaa reagenssin ja pysäyttää reaktion. Niin ollen on suositeltavaa ainakin jaksottaisesti poistaa höyryä, jatkuvan poiston ollessa suositeltavinta.

Käsittely voidaan suorittaa lähes minkä tyyppisessä laitteistossa hyvänsä. Voidaan käyttää esimerkiksi tankki-reaktoria. Voidaan myös käyttää välipohjakolonnireaktoria, joka sallii tuotetisleiden oton joko ylitulosta tai sivuvirtoina. Menetelmä voidaan ajaa jatkuvana tai panostyöskentelynä, yhdessä tai useammassa reaktiovaiheessa. Tankkireaktoria käytetään tavallisesti panostyöskentelyssä, välipohjakolonne soveltuu jatkuvaan työskentelyyn.

Edullisessa suoritumuodossa johdetaan myös rikki-vetyä reaktiovyöhykkeeseen kosketuksiin reaktioseoksen kanssa. Tämä regeneroi osan reagenssistä ja johtaa parem-

paan tuottavuuteen. Kuten myöhemmin selvitetään, syntyy rikkivetyä käsittelyn aikana ja se poistetaan vesihöyryn ja höyrystyneen tuotteen mukana. Niin ollen on hyödyllisintä kierrättää poistettu rikkivety uudelleen reaktiovyöhykkeeseen.

Reaktiolämpötilat ovat suhteellisen alhaisia, yleensä noin $40-410^{\circ}\text{C}$. Tietyillä materiaaleilla (esim. tyhjö-tislausjäännöksillä) ei varsinaista reaktiota esiinny ennen kuin suhteellisen korkeassa lämpötilassa (esim. 370°C). Paineiden ei tarvitse olla normaali-ilmanpainetta korkeampia, mutta suunnittelunäkökohdat voivat vaatia korkeampien paineiden käyttöä, esimerkiksi siitä syystä, että voidaan pienentää kolonnityyppisen reaktorin halkaisijaa (ja kustannuksia). Mitä olosuhteita sitten käytetäänkin, niiden ei tulisi aiheuttaa merkittävää vesihöyryn tiivistymistä ja suositeltavinta on, ettei oleellisesti yhtään vesihöyryä tiivisty.

Käytetyt reagenssit ovat periodisen järjestelmän ryhmä IA:n alkuaineiden, vetyä lukuun ottamatta, vetysulfidien, monosulfidien ja polysulfidien empiirisiä hydraatteja. Frankium- ja cesiumyhdisteitä ei tavallisesti käytetä. Siten useimmin käytettyjä ovat natrium-, kalium-, litium- ja rubidiumyhdisteet. Edullisia ovat kalium-, rubidium- ja natriumyhdisteet, kaliumin ollessa edullisin. (muutamissa tapauksissa kuitenkin, esimerkkinä raskas kanadalainen raakaöljy, natriumreagenssit ovat olleet kaliumia parempia.) Kaikkein tehokkaimmaksi on havaittu reagenssi, joka koostuu kolmen vetysulfidin empiirisistä hydraateista ja käsittää 14 % rubidiumhydroksidia, 29 % kaliumhydroksidia ja loput natriumvetysulfidia (perustuen yhteensä kahteen hydroksidiin ja yhteen hydrosulfidiin).

Reaktion kuluessa reagenssi on alhaisissa lämpötiloissa itse asiassa kunkin käytetyn alkalimetallin hydrosulfidin ja sulfidien (mono- ja poly-) empiiristen hydraattien seos, ja reaktion aikana tapahtuu näiden rikkiä sisältävien muotojen välillä sisäistä konversiota. (Reaktiolämpötilan noustessa katoavat eräät näistä muodoista, kun niiden

hajoamislämpötila ylitetään.) Näin ollen voidaan reagenssi alunperin tuoda reaktiovyöhykkeeseen vetysulfidin empiirisenä hydraattina tai yhtenä tai useampana sulfidin hydraattina tai vetysulfidin ja sulfidin empiiristen hydraattien seoksena. Empiiriset hydraattireagenssit voidaan myös valmistaa in situ reaktiovyöhykkeessä, mutta edullisesti ne syötetään empiirisessä hydraattimuodossaan. (Kulakin alkalimetallin vety-, mono- ja polysulfidilla voi olla useampia kuin yksi empiirinen hydraatti ja ellei toisin ole huomautettu, määre "empiirinen hydraatti" käsittää kaikki hydraatit.)

Tarkemmin ottaen on esimerkiksi kaliumsarjassa kuusi kaliumin sulfidia, K_2S , K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 ja K_2S_6 ja yksi vetysulfidi, KHS. Molekyylin, jossa on suurin määrä rikkiatomeja, voidaan katsoa olevan "kyllästetty" rikin suhteen (esim. K_2S_6) ja vähemmän sisältävien suhteellisesti kyllästämättömiä.

Ottamalla esimerkiksi kaliummonosulfidin (K_2S), se kiteytyy empiirisenä pentahydraattina. Reaktio-olosuhteissa, joissa lämpötila on $162^{\circ}C$, empiirinen pentahydraatti hajoaa empiiriseksi dihydraatiksi kolmen moolin vettä vapautuessa rajusti ja huomattavasti yhdestä K_2S -moolista. $265-270^{\circ}C$:n lämpötilassa tapahtuu edelleen hajoaminen alemmaksi empiiriseksi hydraatiksi veden poistuessa. Jokin määrä empiiristä hydraattivettä luultavasti säilyy lähelle sulamispistettä, $948^{\circ}C$. Veden vapautuminen määrättyissä lämpötiloissa on selvä todiste assosioituneen veden sitoutumisesta, joka on analoginen hydraatti vedelle.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä poistuu typpeä ja metalleja, samalla tapahtuu hydrogenointi ja hydrokrakkaus. Typpi poistuu systeemistä ammoniakkihöyrynä. Poistetut metallit käsittävät vanadiinin, nikkelin, koboltin ja kadmiumin ja jäävät reaktiovyöhykkeeseen jäävään reagenssiin. Jos H_2S :ää johdetaan mukaan tai käytetään vähemmän rikillä kyllästettyjä reagensseja, tapahtuu menetelmässä myös rikin poistoa.

Rikki-alkalimetallisuhteen suurentaminen reaktiovyöhykkeessä (mukaan lukien käsiteltävän hiilipitoisen aineen rikki) pyrkii vähentämään tapahtuvan krakkauksen voimakkuutta ja rikinpoistoa. Alhaiset rikki-alkalimetallisuhteet
5 pyrkivät lisäämään krakkauksen ankaruutta ja tehostamaan rikinpoistoa. Mikäli mukaan johdetaan rikkivetyä, vaikuttaa sen lisäysajankohta myös krakkauksen voimakkuuteen. Lisäyksen aloittaminen ennen kaiken nestemäisen veden poistumista (n. 110-135°C:ssa) vähentää voimakkuutta; lisäys jäl-
10 keenpäin suurentaa.

Kaliumreagensseilla voidaan käyttää kokonaissuhteita välillä 0,5:1 (vastaten 100 % K_2S) ja 2,5:1 (vastaten 100 % K_2S_5). Useimmille hiilipitoisille materiaaleille hyödyllisempi alue on välillä 0,55:1 ja 1,5:1 ja suositeltava välillä 0,75:1 ja 1:1. Pienempiä suhteita voidaan
15 tarvita kysymyksen ollessa vaikeasti krakattavista materiaaleista, kuten esimerkiksi tyhjötislausjäänöksistä. Jos reagenssin ja hiilipitoisen materiaalin yhdistetty rikki-alkalimetallisuhte on liian alhainen, voidaan lisätä alkuainerikkiä; jos se on liian korkea, voidaan lisätä tyydytymätöntä reagenssia.
20

Käytetyn reagenssin määrän tulee olla riittävä tarpeellisen kontaktin ja halutun reaktioasteen aikaansaamiseksi tuotteen kanssa. Ei ole tiedossa, mikä on maksimimäärä tuotetta, joka voidaan käsitellä tietyllä katalyyttimäärällä, mutta niinkin paljon kuin 500 g tyhjötislausjäänöstä on käsitelty 9,5 g:lla KHS:aa (empiirisenä hydraattina).
25

Reagenssit voidaan valmistaa useammalla tavalla.
30 Edullisten kaliumreagenssien valmistus on esitetty esimerkkinä. Aluksi lisätään rikki 15 % ylimääränä kaliumiin nestemäisessä ammoniakissa. Näin saadaan kaliumsulfidihydraattia (empiirinen hydraatti). Osan hydraatista annetaan sitten reagoida lisätyn rikin kanssa pentasulfidin empiirisen
35 hydraatin saamiseksi. Nämä kaksi hydraattia yhdistetään ja käytetään.

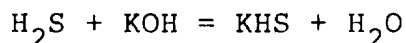
Toinen menetelmä on liuottaa kaliumhydroksidi veteen ja lisätä juuri riittävästi alhaalla kiehuvaa alkoholia (esimerkiksi etanoli, l-propanoli) kahden kerroksen aikaansaamiseksi. Liuotetaan esimerkiksi 1 mooli KOH:a kahteen
5 mooliin vettä. Riittävästi alkoholia (esim. etanolia tai korkeampaa) lisätään kahden kerroksen aikaansaamiseksi (kokonaistilavuus tulee olemaan 160 ml tai vähemmän) ja lisätään alkuainerikkiä toivotun S/K-suhteen arvoon asti.

Tämä toinen menetelmä antaa lähes yksinomaan sulfidien empiirisiä hydraatteja, ei vetysulfidien. Vähäinen määrä syntynyttä vetysulfidia säilyy alkoholikerroksessa, vesikerroksen sisältäessä vain sulfideja. Vesikerroksen sulfideja on menestyksellisesti käytetty hydrokäsittelyissä. Tämä todistaa sulfidireagenssien käyttökelpoisuuden.

15 Kolmas (ja edullinen menetelmä) käsittää kaliumhydroksidin liuottamisen alkoholiin, johon KOH liukenee, ja rikkivedyn johtamisen tähän liuokseen. Alkoholit ovat tavallisesti primäärisiä alkoholeja, metanolin ja etanolin ollessa edullisia, sillä KOH liukenee näihin paremmin kuin
20 korkeampiin alkoholeihin. Saatu seos sisältää kaliumhydroksidin empiirisiä hydraatteja. (Tätä menetelmää voidaan käyttää myös valmistettaessa rubidiumreagensseja. Natriumvetysulfidireagensseja ei valmisteta tällä tavoin; sen sijaan voidaan kaupallisesti saatavia NaHS:n empiirisen
25 hydraatin hiutaleita syöttää suoraan reaktiovyöhykkeelle.)

Kaliumvetysulfidin empiirisen hydraattireagenssin valmistus edullisen tavan mukaan on seuraava: Kahteen litran asteikolla varustettuun kaasunpesupulloon lisätään kumpaankin hieman alle 600 ml etanolia ja 3 moolia kalium-
30 hydroksidia liuotetaan molempiin. Ensimmäiseen pulloon johdetaan rikkivetyä liuoksen pinnan alle läheltä pohjaa ja liuoksen läpi kuplinut kaasu edelleen vastaavasti toiseen pulloon; tällöin tapahtuu seuraava kokonaisreaktio:

35



Tämä reaktio on niin nopea, että jos H_2S virtaus on liian pieni, neste imeytyy pulloista takaisin kaasunjohtoputkeen. Kaasun virtaus ensimmäiseen pulloon lopetetaan niin pian kuin H_2S vapaasti kulkee toiseen pulloon, kaikki sakka ensimmäisessä pullossa on liuennut ja lämpötila ensimmäisessä pullossa on pudonnut alle $22^{\circ}C$. Tällöin ensimmäinen pullo, joka irrotetaan systeemistä ja suljetaan, sisältää korkealuokkaista reagenssia [kaliumvetysulfidin empiiristä dihydraattia ($KHS \cdot 2H_2O$) etanolissa].

10 Tyypillinen panostyöskentelymetodi tämän keksinnön mukaiselle hiilipitoisen aineen käsittelylle, jossa käytetään edullista kaliumreagenssia edullisella tavalla on seuraavanlainen (hiilipitoisena materiaalina raakaöljy). Öljy tuodaan reaktioastiaan ja tyypeä (tai muuta inerttiä kaasua) johdetaan jatkuvasti öljyyn sen sekoittamiseksi kuumennuksen aikana. (Mekaanista sekoittajaa, kuten magneettisekoittajaa, voidaan käyttää kaasusekoituksen korvaajana). Jos tarvitaan alkuainerikkiä nostamaan rikki-alkalimetallisuhdetta, se voidaan lisätä öljyyn tässä vaiheessa. Reagenssiseos (kaliumvetysulfidin empiirinen hydraatti etanolissa) lisätään. (Vaihtoehtoisesti voidaan ylimääräinen rikki lisätä reagenssiseokseen eikä öljyyn.) Lämpötila nostetaan noin $130^{\circ}C$:seen ja aloitetaan vesihöyryn syöttö. Vesihöyryn virtauksen ei tarvitse olla sen suurempi kuin
25 että näkyviä kuplia esiintyy öljyn pinnalla. Jos vesihöyryn johtaminen aikaansaa riittävän sekoituksen, voidaan tyyden johtaminen lopettaa.

Ylituleva höyry poistetaan jatkuvasti ja vaihtelevasti se sisältää alkoholia ja vettä reaktioseoksesta, vesihöyryä, rikkivetyä reaktiosta sekä höyrystyneitä että kondensoitumattomia hiilivetytuotteita käsittelystä. (Olettaen, että reaktion alkamislämpötila on saavutettu.) Ylituleva virtaus jäähdytetään vesijäähdyttimessä ja saatu kondensaatti johdetaan neste-neste erottajaan. Tiivistymätön höyry voidaan johtaa kylmäloukkuun (esim. $-15,5^{\circ}C$:ssa)
35 jäljelle jääneiden hiilivetytuotteiden erottamiseksi.

- Öljyn lämpötilan reaktorissa noustessa kerääntyy ylituloon erilaisia ylikuumenemistuotteita. Öljyyn johdettu tyyppi alkaa erottaa reagenssiin liittynyttä alkoholia ja vettä lähes heti reagenssin lisäämisen jälkeen (noin 5 40°C:ssa). 90°C:ssa näkyvät ensimmäiset erillisen hiilivetykerroksen pisarat neste-neste erottimessa. Ennen tätä ovat kuitenkin muodostuneet kevyet hiilivedyt (esim. 3-, 4-, 5- ja 6-hiiliset yhdisteet) tulleet ulos ja ainakin osa niistä on liuennut alkoholiin erottajassa.
- 10 135°C:ssa reaktioseoksessa olevan alkoholin ja veden tislautuminen on pääasiallisesti loppunut. Vesi-alkoholikerros erottimessa suositellaan poistettavaksi ja kierrätettäväksi syöttövesihöyrykehittimeen. Menettely palauttaa lopulta kevyemmät hiilivedyt reaktioastiaan ja pyrkii vähentämään niiden lisätuottoa. Vaihtoehtoisesti voidaan vesi ja alkoholi erottaa ja vain vesi kierrättää takaisin höyrykehittimeen. Tämä estää reaktioastiassa tapahtuvan poksahdattelun, joka aiheutuu uudelleenkierrätetyn alkoholin uudelleen höyrystymisestä
- 20 Öljyn lämpötilaa voidaan nostaa jatkuvasti tai pitää se yhdessä tai useammassa lämpötilassa (sen jälkeen kun vesihöyryvirtaus on aloitettu noin 130°C:ssa). Matalan lämpötilan pidempiaikainen pitäminen edistää kevyempien tuotteiden saantia, mutta johtaa myös raskaamman tuotteen suurempaan höyrystriippautumiseen reaktiovyöhykkeestä.
- 25 Seuraava taulukko I osoittaa neste-neste erottimesta saadut kumulatiiviset tuotemäärät, kun käsiteltävänä oli kevyt raakaöljy, jossa oli 11,75 paino-% vetyä, käytettäessä empiiristä kaliumhydraattia, jolla on S/K suhde = 1/1 ja öljyä on pidetty kussakin ilmoitetussa lämpötilassa yli 30 140°C 15 minuuttia.

Taulukko I

Öljyn lämpötila Saadut kumulatiiviset tuotteet prosentteina syötetystä öljystä

	140°C:seen saakka	n. 24 paino-%
5	180°C	n. 38 paino-%
	220°C	-
	270°C	n. 59 paino-%
	320°C	-
	340°C	n. 96 paino-%
10	Jäännöksessä reaktioastiassa oli vähemmän kuin 2 paino-% lähtöainetta. Noin 4,7 g tuotetta kerääntyi tämän ajon aikana kylmäloukkuun -15,5°C:ssa.	
	On todettu, että lukuun ottamatta öljyjä, joilla on	
15	korkea nafteenihappojen pitoisuus, käsiteltiinpä mitä tahansa kevyttä raakaöljyä panossysteemissä, johon ei johdeta rikkivetyä, ovat eri jakeiden vety-, typpi- ja rikkipitoisuudet tietyillä alueilla. Nämä odotetut arvot ilmenevät seuraavasta taulukosta II. ("Jae 140°C:n alapuolella" on	
20	hiilivetyateriaali, joka on saatu käsiteltävän öljyn lämpötilan ollessa alle 140°C. "Jae 140-170°C" on saatu tuotelämpötiloissa 140-170°C jne.)	

Taulukko II

Tuotejake		Alkuaineen määrä tuotejakeessa		
(öljyn lämpötila)	Vety	Typpi	Rikki	
25				
alle 140°C	13,8-14,1 %	vähemmän kuin	vähemmän kuin	
		0,05 %	0,05 %	
140-170°C	13,4-13,6 %	vähemmän kuin	0,07 %	
		0,05 %		
30	170-270°C	13 %	0,1 %	0,36-0,48 %
	270-340°C	12,4-13,0 %	puolet alku-	2/3 alkuperäisestä

Monenlaiset variaatiot ovat mahdollisia tässä reaktioketjussa. Yhtä tai useampia jakeita voidaan uudelleen-
 35 kierrättää reaktoriin uudelleen krakkausta varten. On esimerkiksi mahdollista uudelleenkierrättää kaikki 140°C:n yläpuolella saatavat jakeet ja tuottaa oleellisesti vain 140°C:n nettotuotetta.

Toinen variaatio on empiirisen hydraattireagenssin regenerointi. Tämä käsittää reaktorista poistetun höyryvirran sisältämän rikkivedyn erottamisen ja reaktoriin jääneiden kaliumyhdisteiden käsittelyn. H_2S :n erottamiseksi höyvirrasta se johdetaan vesijäähdyttimen läpi, kuten aiemminkin ja tiivistymättä jäänyt tuote johdetaan alkoholin läpi kevyempien hiilivetyjen poistamiseksi, sillä ne estävät rikkivedyn poiston seuraavassa vaiheessa (pesualkoholiliuos voidaan uudelleenkierrättää höyrynkehittimeen). Jäljelle jäänyt kaasuvirta, joka sisältää H_2S :n, johdetaan sitten alkalimetallihydroksidin alkoholiliuokseen, joka poistaa rikkivedyn kaasusta muodostamalla alkalimetallivetysulfidin tai sulfidin regeneroidun empiirisen hydraatin hyvin samalla tavalla kuin edullisessa tuoreen reagenssin valmistusmetodissa. Useampivaiheisen H_2S -pesurin käytöllä päästään siihen, ettei viimeisestä vaiheesta poistuva höyry sisällä käytännöllisesti katsoen yhtään rikkivetyä.

Reaktorissa olevan kaliumin talteenottamiseksi (jos kaliumreagensseja käytetään) ja reagenssin regeneroimiseksi reaktorissa olevat kiinteät aineet, jotka sisältävät polysulfideja ja reaktion aikana muodostuneita metalliyhdisteitä, poistetaan sieltä ja lisätään noin 3 moolia vettä yhtä kalium-moolia kohden vesiliuoksen aikaansaamiseksi. Haluttaessa voidaan lisätä alkoholitilavuudeltaan vähäisempi tai vettä vastaava määrä. Alkoholi stabiloi seuraavassa vaiheessa reagenssien esiasteet. Seos jäähdytetään tämän jälkeen alle $22^{\circ}C$, jolloin muodostuu jonkin verran alkalimetallihydroksidia ja rikkivetyä, joka voi olla uudelleenkierrätettyä H_2S :ää toimivasta reaktorista, kuplitetaan seoksen läpi samalla jäähdyttäen lämpötilan pitämiseksi alle $22^{\circ}C$:ssa. Tämä saostaa rikin liuoksesta ja liuos erotetaan kiinteistä aineista. Nestettä kuumennetaan veden ja alkoholin pääosan poistamiseksi (jos vettä on käytetty) ja empiirisen kaliumhydraattisulan aikaansaamiseksi.

Käytettäessä kaliumreagensseja, aikaansaa kuumentaminen $105-110^{\circ}C$:seen vesihöyryssä empiirisen hydraattisulan, joka sisältää noin 35 paino-% sidottua vettä. Sulate

liuotetaan juuri riittävään määrään alhaalla kiehuvaa alkoholia (edullisesti metanolia tai etanolia) kyllästetyksi liuokseksi. (Voidaan käyttää laimeampia liuoksia, mutta tämä vaatii ylimääräistä energiaa ylimääräisen alkoholin haihduttamiseksi.) Kysymyksen ollessa kaliumreagensseista, tarvitaan huoneen lämmössä noin 150 ml metanolia tai hieman enemmän etanolia liuottamaan 1 mooli KHS:ää. 60°C:n lämpötilassa rikkivetyä kuplitetaan liuoksen läpi ja tuloksena on empiirisen hydraattireagenssin alkoholiliuos. Liuos on tällöin valmis käytettäväksi hydrokäsittelyreaktorissa; on kuitenkin toivottavaa, että liuoksella ensin pestään hiilivetytuotteet. Tämä kirkastaa tisleitä, poistaa niistä vapaan rikin ja pyrkii lisäämään reagenssin tehokkuutta.

Edullisessa suoritustavassa rikkivetyä johdetaan reaktoriin. Rikkivety oletettavasti estää reagenssin hajoamista ja inaktivoitumista ja, kuten aikaisemmin on huomautettu, riippuen syöttöajankohdastaan, krakkauksen ankaruus joko lisääntyy tai vähenee. Minimi- ja maksimimäärät rikkivetyä, joita menestyksellisesti voidaan käyttää, eivät tällä hetkellä ole tiedossa.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä.

Esimerkki 1

164,5 g texasilaista raakaöljyä, 2 g alkuainerikkiä ja 40 ml metanoliliuosta, jossa oli 15,2 g KHS ja 7,6 g vettä (vesi sitoutuneena empiiriseksi dihydraatiksi) pantiin pulloon, jonka sisältöä sekoitettiin nestepinnan alle, lähelle pullon pohjaa johdetulla tyvellä. Pulloa kuumennettiin lämpövaipassa ja vesihöyrynkehitin syötti vesihöyryä pullossa olevaan liuokseen. Vesihöyryn johtaminen aloitettiin nesteen lämpötilan ollessa n. 120°C.

Poistuvat höyryt jäähdytettiin vesijäähdyttäjässä ja kondensaatti kerättiin pulloon. Operaation kuluessa palautettiin metanoli-vesikondensaatti säännöllisin väliajoin höyrynkehittimeen. Eri lämpötiloissa saadut hiilivetykondensaatit (jakeet) poistettiin säännöllisesti ja analysoitiin. Tiivistymätön höyry johdettiin liuoksen läpi, jossa oli 0,5 moolia KOH 100 ml:ssa metanolia (joka poisti

käytännöllisesti katsoen kaiken $H_2S:n$) läpi vesipesurin (metanolin poistamiseksi ja sitten läpi isopropanoli-hiilihapojäähauteen (joidenkin kevyempien hiilivetyjen poistamiseksi). Raakaöljyn ja tuotefakeiden analyysitulokset

5 alla.

Analyysi				
Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Raakaöljy	164,5 g	12,11 %	0,14 %	1,51 %
Jae alle 140°C	29,4 g	13,87 %	<0,05 %	0,05 %
10 140-170°C Jae	16,6 g	13,6 %	<0,05 %	0,07 %
170-275°C Jae	25,7 g	13,1 %	0,07 %	0,8 %
275-340°C Jae	12,3 %	12,3 %	0,1 %	1,1 %

Reaktioastiassa ei ollut hiilipitoista jäännöstä ja kylmäloukusta saatu kondensaatti oli tilavuudeltaan 22 ml.

15 Tulokset osoittavat, että prosessi hydrogenoi, poistaa tyyppiä ja rikkiä. Kaikki tuotefakeet sisältävät (pajakeina) enemmän sidottua vetyä, vähemmän sidottua tyyppiä ja vähemmän sidottua rikkiä kuin raakaöljy. (Kylmäloukun tislettä ei analysoitu, mutta oletettavasti siinä on suurempi osa sidottua vettä kuin raakaöljyssä.)

Esimerkki 2

200 g Alaskan raakaöljyä käsiteltiin käyttäen samaa menettelyä kuin esimerkissä 1, paitsi että vesihöyryn syöttö aloitettiin 135°C:ssa, eikä käytetty kylmäloukkuja. Raakaöljyn ja tuotteiden analyysit alla (pullo on ei jäänyt mitään varsinaista öljyjäännöstä).

Analyysi				
Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Raakaöljy	200 g	12,04 %	0,23 %	1,5 %
30 Tiivistymättömät	74 g	-	-	-
Jae alle 140°C	38,4 g	13,99 %	<0,05 %	<0,05 %
140-180°C Jae	20,1 g	13,77 %	<0,05 %	0,07 %
180-343°C Jae	59,1 g	12,8 %	0,1 %	0,9 %

Esimerkki 3

35 175 g trinidadilaista raakaöljyä käsiteltiin 30 ml:lla reagenssia, jossa oli 11,4 g KHS:ää ja 5,7 g vettä (sitoutuneena empiiriseksi hydraatiksi). Johtuen korkeasta naf-

teenihappopitoisuudesta on tämä öljy herkkää hajoamaan veden johdosta. Tämän takia käytettiin minimimäärää vesihöyryä (vesihöyrynkehitin pidettiin 99°C lämpötilassa merenpinnan tasolla) ja mukaan johdettiin myös kaasumaista vetyä. Raakaöljyn ja tuotteiden analyysit seuraavassa.

Analyysi				
Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Raakaöljy	175 g	11,83 %	0,32 %	1,43 %
Jae alle 180°C		13,01 %	0,05 %	0,24 %
10 Hiilivedyt alkoho- 33 tilav.-%		12,89 %	0,06 %	0,55 %
li-vesikondensaa- raakaöljystä				
tissa				
180- 240°C Jae	21 tilav.-%			
	raakaöljystä	12,39 %	0,06 %	0,58 %
15 Jäännös pullossa	20 tilav.-%			
	raakaöljystä	11,87 %	0,31 %	1,43 %

Laitteiston rakenteen johdosta ei vetyä voitu johtaa riittävän lähelle reaktioastian pohjaa, jotta se olisi tullut kosketuksiin pohjimmaisena olleen materiaalin kanssa; tästä johtuu 20 %:n jäännös.

Esimerkki 4

150 g kevyttä arabialaista raakaöljyä, 2 g alkuaineriikkiä ja 40 ml metanoliliuosta, jossa oli 15,6 g KHS:ää ja 7,8 g vettä (empiiriseksi hydraatiksi sitoutuneena) ajettiin reaktiopullossa, kuten esimerkissä 1, paitsi että vesihöyry johto aloitettiin 130°C :ssa. Raakaöljyn ja käsiteltyjen tuotteiden analyysit alla.

Analyysi			
Materiaali	Vety	Typpi	Rikki
30 Raakaöljy	12,25 %	0,1 %	1,8 %
Jae alle 140°C	13,8 %	0,05 %	0,09 %
$140-170^{\circ}\text{C}$ Jae	13,5 %	0,05 %	0,12 %
$170-270^{\circ}\text{C}$ Jae	13,1 %	0,07 %	2,3 %
$270-330^{\circ}\text{C}$ Jae	12,8 %	0,11 %	0,8 %

Esimerkki 5

Tyhjötislausjäännös (muodostunut alkukiehumispisteen vakuuissa ollessa 593°C) ja metanoliliuos, jossa oli KHS:ää (0,47 g KHS/ml liuosta) pantiin reaktioastiaan. Reaktorin sisältöä kuumennettiin ja sekoitettiin typellä huoneen lämpötilassa 170°C:seen, jolloin typen virtaus lopetettiin ja aloitettiin vesihöyryn johtaminen. Ajo lopetettiin lämpötilan saavutettua 400°C, jolloin alunperin syötetystä määrästä oli jäljellä astiassa 51 %. Ajoon otetun jäännöksen ja kahden tisleen analyysit alla.

Materiaali	Vety	Analyysi	
		Typpi	Rikki
Jäännös	10,50 %	0,52 %	3,83 %
Jae alle 110°C	12,02 %	0,22 %	2,61 %
15 110-400°C Jae	11,41 %	0,21 %	2,96 %

Esimerkki 6

Esimerkin 5 suoraa tyhjötislausjäännöstä käsiteltiin taas KHS-reagenssilla, käyttäen tällä kertaa vetyä systeemin sekoittamiseen, huoneen lämpötilasta 240°C:seen. Vesi-
 20 höyryvirtaus johdettiin 170°C:ssa. Ajo lopetettiin 425°C:ssa, jolloin reaktoriin alunperin laitetusta jäännöksestä oli jäljellä 9 % koksiutunutta materiaalia. Jäännöksen, kahden kerätyn tisleen ja pulloon jääneen jäännöksen analyysit alla.

Materiaali	Vety	Analyysi	
		Typpi	Rikki
Jäännös	10,50 %	0,52 %	3,83 %
Jae alle 360°C	12,17 %	0,13 %	2,41 %
360-425°C Jae	12,29 %	0,11 %	1,95 %
30 Jäännös pullossa ja jäähdyttimen pesut	6,67 %	0,23 %	2,46 %

Tiivistymättömän kaasuvirran kromatografinen analyysi osoitti sen sisältävän 30,52 % hiilivetyjä, hajonneina seuraavasti.

Yhdiste(et)	Kaasuvirran hiilivety %
Metaani	59
Etaani + eteeni	21
propaani + propeenit	6
5 Butaanit	6
Pentaanit	2

Lopun kaasuvirrasta (69,48 %) on uskottu olevan kaasukromatografiaputkesta peräisin olevaa ilmaa. Tisleet olivat hyvin keveitä, vastaten lämmitysöljyä (# 2) tai dieselpolttoainetta. Lisäksi se seikka, ettei minkäänlaista saostumaa esiintynyt KOH:n alkoholiliuosta sisältävässä poistokaasun pesurissa, osoittaa, että ainoastaan vähän tai ei ollenkaan hiilidioksidia kehittyi reaktorissa.

Esimerkki 7

15 150 ml erilaista tyhjötislausjäännöstä ja 22 ml KHS:n empiirisen hydraatin metanoliliuosta (0,477 g KHS/ml liuosta) pantiin reaktioastiaan ja kuumennettiin.

20 Typpisekoitusta käytettiin huoneen lämpötilasta 190°C:seen, jolloin se lopetettiin ja vesihöyryvirtaus (ylikuumennettu 140°C:seen) aloitettiin. Kerättiin yksi tisle, joka pidettiin 100°C:ssa veden poisajamiseksi. Veden mukana tislautumattomat hiilivedyt luokiteltiin "jakeeksi 100-425°C" ja poistislautuneet "jakeeksi alle 100°C". Jäännöksen, kahden hiilivetytuotteen ja pulloon jääneen
25 aineen analyysit alla:

Analyysi				
Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Jäännös	150 ml	10,85 %	0,44 %	2,91 %
Jae alle 100°C	27 ml	12,92 %	0,07 %	1,03 %
30 100-425°C Jae	110 ml	12,08 %	0,25 %	2,26 %
Jäännös pullossa	20 g	3,02 %	1,25 %	4,47 %

Esimerkki 8

35 Esimerkki 7 toistettiin, ainoana muutoksena oli vedyn käyttäminen typen sijaan, huoneen lämpötilasta loppulämpötilaan 425°C. Ajon lopussa oli pullossa sama määrä jäännöstä (20 g). Jäännöksen ja yhden tisleen analyysit alla.

Materiaali	Vety	Analyysi	
		Typpi	Rikki
Jäännös	10,85 %	0,44 %	2,91 %
Tisle	12,91 %	0,17 %	1,95 %

5 Esimerkki 9

160 ml esimerkeissä 7 ja 8 käytettyä tyhjötislaus-
 jäännöstä ja 25 g kuivia, kaupan olevia NaHS-hiutaleita
 (tekninen laatu) pantiin reaktioastiaan. Tämä materiaali
 on empiirisessä hydraattimuodossa sellaisenaan. Vesihöyryn-
 10 kehittimeen lisättiin metanolia. Vetysekoitusta käytettiin
 koko ajan yhdessä vesihöyrynvirtauksen kanssa, joka aloi-
 tettiin 220°C:ssa. Jäännöksen ja yhden tisleen analyysit
 alla.

Materiaali	Vety	Analyysi	
		Typpi	Rikki
Jäännös	10,85 %	0,44 %	2,91 %
Tisle	12,07 %	0,18 %	2,53 %

Esimerkki 10

Krakattu jäännös ja KHS:n empiirisen hydraatin alko-
 20 holiliuos (0,47 g KHS/ml liuosta) pantiin reaktioastiaan.
 Typellä sekoitusta käytettiin huoneen lämpötilasta 190°C:seen,
 jolloin typen virtaus lopetettiin ja vesihöyryn johtaminen
 aloitettiin. 13,3 % jäännöstä (koksiintumattomassa muodos-
 sa) jäi ajon loputtua reaktioastiaan. Ainoa tisle pidettiin
 25 100°C:ssa tiivistyneen veden höyrystämiseksi. Veden mukana
 höyrystyneen veden höyrystämiseksi. Veden mukana höyrysty-
 neet hiilivedyt erotettiin ja kuivattiin ja on luokiteltu
 "jakeeksi alle 100°C". Jäännöksen ja kahden tuotteen ana-
 lyysit alla.

Materiaali	Vety	Analyysi	
		Typpi	Rikki
Jäännös	10,45 %	0,53 %	3,33 %
Jae alle 100°C	12,55 %	<0,05 %	1,91 %
Jae yli 100°C	11,84 %	0,2 %	2,57 %

Esimerkki 11

Esimerkki 10 toistettiin sillä erotuksella, että vetyä, ei typpeä, käytettiin huoneen lämpötilasta loppulämpötilaan 450°C ja lisänä minimimäärä vesihöyryä. Jäännöksen ja kolmen tisleen analyysit alla.

	Materiaali	Määrä	Analyysi		
			Vety	Typpi	Rikki
	Jäännös	-	10,45 %	0,53 %	3,33 %
10	Jae 1	20 % kokonais-			
		tisleestä	12,66 %	0,08 %	2,12 %
	Jae 2	30 % kokonais-			
		tisleestä	11,98 %	0,15 %	2,34 %
	Jae 3	50 % kokonais-			
		tisleestä	11,6 %	0,25 %	2,2 %

Esimerkki 12

Esimerkki 11 toistettiin siten muutettuna, että KHS:n alkoholiliuoksen sijaan käytettiin suoraan reaktoriin laitettuja kaupan olevia NaHS hiutaleita (tekninen laatu) ja metanoli lisättiin vesihöyrykehittimeen. NaHS-hiutaleet ovat alunperin empiirisessä hydraattimuodossa. Jäännöksen ja kahden tisleen analyysit alla.

	Materiaali	Vety	Analyysi	
			Typpi	Rikki
	Jäännös	10,45 %	0,53 %	3,33 %
25	Jae 1	12,36 %	0,07 %	1,99 %
	Jae 2	11,79 %	0,18 %	2,12 %

Esimerkki 13

125 ml krakattua jäännöstä, josta rikki oli poistettu, 1,8 g alkuainerikkiä ja 25 ml KHS:n empiirisen hydraatin etanoliliuosta (0,24 g KHS/ml liuosta) pantiin lämmitettävällä magneettisekoittajalla olevaan tasapohjaiseen pulloon. Astian sisältöä sekoitettiin nopeasti ja kuumentettiin 120°C :seen etanolin ja veden poistamiseksi reagensista ja kuumentamista jatkettiin. Vesihöyry virtaus aloitettiin 130°C :ssa ja jatkettiin loppulämpötilaan 325°C asti. Jäännöksen, kahden tisleen ja pullossa olevan jäännöksen analyysit alla.

Materiaali	Määrä	Vety	Analyysi	
			Typpi	Rikki
Jäännös	125 g	9,08 %	0,45 %	1,81 %
Matalalämpöt. Jae	57 ml	11,48 %	0,06 %	0,70 %
5 Korkealämpöt. Jae	-	9,77 %	0,35 %	1,91 %
Jäännös pullossa	-	8,75 %	0,43 %	1,91 %

Esimerkki 14

Tässä ajossa johdettiin kaksivaiheiseen reaktoriin tyhjötislausjäännöksen käsittelemiseksi mukaan rikkivetyä.

10 Ensimmäiseen reaktiovaiheeseen, joka oli pystysuorassa oleva noin yhden litran vetoinen sylinterimäinen astia, jossa oli lämpövaippa, pantiin 50 ml kaliumvetysulfidin empiirisen dihydraatin metanoliliuosta (0,38 g KHS/ml liuosta). Toiseen reaktiovaiheeseen, joka oli lämpövaipalla varustettu pyöreä pullo, pantiin 25 ml reagenssiluosta. Ensimmäiseen vaiheeseen johdettu H_2S -kaasu johdettiin hajotusputkella pinnan alle, lähelle pohjaa. Samanaikaisesti ensimmäisestä vaiheesta saatu ylitullut höyry johdettiin hajotusputken kautta toisen vaiheen nestepinnan alapuolelle. Høyry toisesta vaiheesta jäähdytettiin ja tiivistettiin osittain vesijäähdyttimessä.

Ajon alussa useita satoja grammoja tyhjötislausjäännöstä kuumennettiin (jotta se olisi juoksevaa) ja johdettiin suoraan ensimmäisen vaiheen reaktorin yläpuolella olevaan lisäysastiaan. Osan hartsia annettiin valua reaktoriin ja molempia reaktoreita lämmitettiin. Samanaikaisesti aloitettiin vesihöyryn, typen ja rikkivedyn johtaminen ensimmäisen vaiheen reaktoriin. H_2S -virtausta ei voitu mitata, mutta se arvioitiin kolmeksi mooliksi tunnissa. Lämpötilan nousesta ensimmäisessä vaiheessa reagenssin mukana lisätty metanoli ja empiirisen hydrataation vesi tislautuivat ja joutuivat toiseen vaiheeseen, joka oli $110^{\circ}C$ lämpötilassa veden sinne kondensoitumisen ehkäisemiseksi.

Ensimmäisessä vaiheessa reaktio tapahtui noin 35 $370^{\circ}C$:ssa. Ajon kuluessa lämpötila ensimmäisessä vaiheessa nousi $370^{\circ}C$:sta $390^{\circ}C$:seen ja toisessa vaiheessa $110^{\circ}C$:sta $270^{\circ}C$:seen. Yhteensä 286 g jäännöstä lisättiin ensimmäiseen

vaiheeseen ajon aikana ja ajon lopussa sinne jäi alle 10 g. Tyhjötislausjäännöksen, toiseen reaktiovaiheeseen jääneen tuotteen ja vesijäähdyttimestä kerätyn tuotteen analyysit alla.

5

Analyysi

Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Tyhjötislausjäännös	286 g	10,04 %	0,64 %	2,02 %
Toisen vaiheen tuote	57,1 g	11,22 %	0,42 %	1,48 %
Lopputuote	186,5 g	12,99 %	0,50 %	1,19 %

- 10 Lopputuotteella oli alkukiehumapisteenä 23°C ja korkeimpana tislauslämpötilana 118°C. Tiivistymätön höyrytuote arvioitiin noin 35 g:n painoiseksi. Toisen vaiheen ja lopputuotteiden API-arvot olivat 17,4 ja 50,4 astetta 15,5°C, verrattuna tyhjötislausjäännöksen 6,0:aan. Metallipitoisuudet on annettu alla (luvut ovat ppm:na; "N/D" tarkoittaa "ei määritettävissä").

Analyysi

Materiaali	Na	V	K	Fe	Ni
Tyhjötislausjäännös	2,6	102	2,3	24	62
20 Toisen vaiheen tuote	0,35	N/D	2,9	N/D	N/D
Lopputuote	1,6	N/D	46	0,93	N/D

Esimerkki 15

- 25 Liuskeöljyä käsiteltiin esimerkin 14 ensimmäisen vaiheen reaktorissa KHS:n empiirisen hydraatin metanoliliuoksella, vesihöyryllä ja typellä, muttei H₂S:llä. Liuskeöljyn, tuotteiden ja reaktoriin jääneen jäännöksen analyysit alla.

Analyysi

Materiaali	Määrä	Vety	Typpi	Rikki
Liuskeöljy	200 g	9,90 %	1,45 %	6,23 %
Alle 280°C Jae	22 g	10,33 %	1,16 %	6,85 %
280-300°C Jae	35 g	10,59 %	0,95 %	6,80 %
Jäännös	100 g	8,33 %	1,47 %	5,76 %

- 35 Tiivistymättömät haihtuvat yhteensä arvioitiin erotuksena 43 g:ksi. Metallipitoisuudet alla (ellei toisin huomautettu, luvut ppm:na; "N/D" tarkoittaa "ei määritettävissä").

	Materiaali	Analyysi				
		Na	V	K	Fe	Ni Ca
	Liuskeöljy	11	124	64	106	86 1223
	Alle 280°C Jae	1,2	5	5	N/D	20 -
5	280-300°C Jae	0,61	19	4,6	N/D	N/D -
	Jäännös	21	56	2,89 %	34	565 -

Esimerkki 16

15,5°C:ssa 10,5 API-asteen raskas raakaöljy käsiteltiin reagenssilla, vesihöyryllä ja rikkivedyllä esimerkiksi 14 mukaisessa laitteistossa ja menetelmällä, paitsi ettei toisen vaiheen reaktoria käytetty ja reagenssiluosta käytettiin 100 ml. Saatiin yksi tuote 370-390°C:ssa. Raakaöljyn ja tuotteen analyysit alla. Ajon lopussa jäi reaktoriin alle 2 % raakaöljyä.

	Materiaali	Analyysi		
		Vety	Typpi	Rikki
	Raakaöljy	10,80 %	0,40 %	4,42 %
	Tuote	11,69 %	0,13 %	3,15 %
15	Tuote oli 24,3 API-asteista 15,5°C:ssa, alkukiehumapiste oli 110°C ja loppupiste (97 %:n talteenotto) 360°C. Metallipitoisuudet alla (luvut ppm:na; "N/D" tarkoittaa "ei määritettävissä").			

	Materiaali	Analyysi				
		Na	V	K	Fe	Ni
25	Raakaöljy	5	203	3	6	99
	Tuote	0,06	N/D	N/D	0,66	N/D

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiilipitoisen materiaalin hydraa-
mista, hydrokrakkausta, typen poistamista tai metallien
5 poistamista varten pääasiallisesti normaalisti nestemäis-
ten hiilivetytuotteiden valmistamiseksi, joilla on korkeam-
pi vetypitoisuus kuin hiilipitoisella materiaalilla,
t u n n e t t u siitä, että hiilipitoinen materiaali saa-
tetaan reaktioastiassa samanaikaisesti kosketukseen höy-
10 ryn ja reagenssin kanssa, joka koostuu rikkipitoisen yh-
disteen empiirisestä hydraatista, käsittäen alkalimetalli-
vetysulfidit, alkalimetallimonosulfidit ja alkalimetalli-
polysulfidit ja näiden seokset, reaktio-olosuhteiden olles-
sa sellaiset, että vapaata vettä ei muodostu reagenssin
15 hajoittamiseen tarvittavia määriä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että höyry johdetaan reaktioastiaan sen
jälkeen, kun astian sisältö on kuumennettu ennalta määrät-
tyyn lämpötilaan, jolloin vesihöyry säilyttää reagenssin
20 sen empiirisessä hydraattimuodossa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli on natrium, li-
tium, kalium tai rubidium.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetel-
25 mä, t u n n e t t u siitä, että astiassa oleva alkalimetalli-
vetysulfidireagenssi käsittää kaliumvetysulfidia ja/tai
natriumvetysulfidia.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että myös rikkivetyä joh-
30 detaan astiaan.

6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hiilipitoisen mate-
riaalin lämpötila reaktioastiassa on n. 40-410°C ja että
paine astiassa on noin ilmakehänpaine.

35 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen
menetelmä, t u n n e t t u siitä, että myös vetyä johde-
taan reaktioastiaan.

8. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuainerikkiä syötetään reaktioastiaan rikki/alkalimetalli-suhteen säätämiseksi.

5 9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli on alkoholiliuoksessa.

 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkoholios on metanoli-,
10 etanoli- tai propanoli-1-liuos.

Patentkrav

1. Förfarande för hydrering eller hydrokrackning
av kolhaltigt material eller för avlägsnande av kväve
5 eller metaller ur detsamma för framställning av hududsak-
ligen normalt vätskeartade kolväteprodukter med en högre
vätehalt än det kolhaltiga materialet, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att det kolhaltiga materialet bringas i ett
reaktionskärl samtidigt i kontakt med ånga och ett reagens,
10 vilket består av ett empiriskt hydrat av en svavelhaltig
förening, omfattande alkalimetallvätesulfider, alkali-
metallmonosulfider och alkalimetallpolysulfider och bland-
ningar av dessa, under sådana reaktionsförhållanden, att
fritt vatten inte bildas i sådana mängder, som behövs för
15 sönderdelande av reagenset.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att ångan införs i reaktionskärlet
då kärlets innehåll uppvärmts till en i förväg bestämd
temperatur, varvid vatten ångan bibehåller reagenset i
20 dess empiriska hydratform.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2,
k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallen är nat-
rium, litium, kalium eller rubidium.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3,
25 k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallvätesulfid-
reagenset i kärlet omfattar kaliumvätesulfid och/eller
natriumvätesulfid.

5. Förfarande enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att även svavel-
30 väte införs i kärlet.

6. Förfarande enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen
av det kolhaltiga materialet i reaktionskärlet är ca 40-
410°C och att trycket i kärlet ungefär motsvarar atmos-
35 färtrycket.

7. Förfarande enligt något av de föregående patent-
kraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att även väte in-
förs i reaktionskärlet.

8. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att elementärt svavel införs i reaktionskärlet för reglering av förhållandet svavel/alkalimetall.

5 9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalimetallen är i en alkohollösning.

10 10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkohollösningen är en metanol-, etanol eller propanol-1-lösning.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 558 505 (C 10 G 23/02).
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 354 081 (208-235),
4 018 572 (C 10 L 9/10), 4 160 721 (C 10 G 34/00).