

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 126380

Int. Cl. C 10 b 55/00 Kl. 10a-22/05

Patentsøknad nr. 2059/70 Inngitt 28.5.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 1.12.1970

Søknaden utlagt og utlegningskrift utgitt 29.1.1973

Prioritet begjært fra: 29.5.1969 USA,
nr. 829082

GREAT LAKES CARBON CORPORATION, (a Corporation of Delaware),
299 Park Avenue, New York, N.Y., USA.

Oppfinner: Harvey Estes Keel, 1509 Woodmont Drive,
Johnson City, Washington, Tenn. 37601, USA.

Fullmektig: Cand. mag. Johan H. Gørbitz.

Fremgangsmåte for fremstilling av petroleum-
koks av høy kvalitet.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for fremstilling av petroleumkoks av høy kvalitet, som når den brukes ved fremstillingen av elektrotermiske grafittelektroder vil tilveiebringe elektroder med lav varmeutvidelseskoeffisient, forbedret elektrisk motstand og andre egenskaper som øker ytelsen av grafittelektroder med stor diameter i elektriske stålovner. Petroleumkoks blir vanligvis fremstilt ved forkoksing av petroleumrester med høyt kokepunkt, f.eks. residuer av destillert råolje eller vakuumdestillert råolje, ved hjelp av en rekke forkoksingsmetoder. En av de vanligste metoder som nå er i bruk er den såkalte forsinkede forkoksingsprosess som er beskrevet i en artikkel av R.J.Diwoky: "Continuous Coking of Residuum by the Delayed Coking Process", i Refiner and Natural Gasoline Manufacturer, Vol. 17, nr. 11, november 1938. Foreliggende oppfinnelse tar i bruk denne type av for-

koksingsprosessen.

Fremstillingen av petroleumkoks av høy kvalitet som kan brukes som råmateriale for fremstilling av grafittelektroder krever bruken av visse utvalgte petroleumavledete materialer som brukes som beskikning for den forsinkede forkoksingsprosess. En av de tidligste publikasjoner som beskriver en fremgangsmåte for fremstilling av denne kokstype er US-patent 2 775 549. De to billigste og teknisk utførbare metoder for å fremstille koks i samsvar med denne prosess er beskrevet i eksempel VIII og IX i patentet som lærer bruken av en gassolje-fraksjon erholdt fra en asfaltenisk eller naftenisk råolje som matningsmateriale for katalytisk og/eller termisk krakking og utvinning av "bunnfraksjoner" med høyt kokepunkt eller tjærer fra disse operasjoner, som deretter blir forkokset under omhyggelig regulerte betingelser ved hjelp av den forsinkede forkoksingsprosess. En lignende og ekvivalent prosess er beskrevet i US-patent 2 922 755 som også beskriver forskjellen mellom vanlig petroleumkoks fremstilt fra petroleumresiduer og koksen av spesiell kvalitet. En annen prosess som omfatter bruken av toppdestillater fra residuer av den forsinkede forkoksingsprosess er beskrevet i US-patent 3 389 074. En destillatfraksjon erholdt fra toppdestillatet ved den forsinkede forkoksingsprosess blir termisk polymerisert og deretter kombinert med residuummaterialet som deretter blir ledet til den forsinkede forkoksingsprosess. Skjønt denne arbeidsmåte har som oppgave å øke koksutbyttet av det opprinnelige matningsmateriale, har den bare liten eller ingen innvirkning på sluttkvaliteten av den ved denne prosess fremstilte koks.

Foreliggende oppfinnelse har som formål å tilveiebringe en fremgangsmåte for fremstilling av koks av høy kvalitet fra petroleumfraksjoner som tidligere ikke har vært brukt bare som matningsmateriale for den forsinkede forkoksingsprosess. Et annet formål er å tilveiebringe en fremgangsmåte for å øke den kommersielt tilgjengelige kilde av petroleumkoks av høy kvalitet. Et annet formål er å fremstille petroleumkoks av høy kvalitet ved hjelp av en "blocked out"-forsinket forkoksingsprosess som bruker som matningsmateriale en tung gassoljefraksjon erholdt fra et petroleumresiduum som i og for seg ikke vil danne koks av høy kvalitet.

Foreliggende oppfinnelse angår således en fremgangsmåte for fremstilling av petroleumkoks av høy kvalitet fra et petroleumresiduum, f.eks. en toppdestillert eller destillert asfaltenisk eller

naftenisk råolje eller vakuumdestillert råolje av den type som i og for seg selv ikke vil danne petroleumkoks av høy kvalitet, egnet til bruk som karbonholdig aggregat ved fremstillingen av grafittelektroder med stor diameter for elektrotermiske prosesser. I overensstemmelse med det foran anførte utføres fremgangsmåten ved at residuet opphetes til forkoksningstemperatur, det opphetede residuum forkokses forsinket og gir koks og destillasjonsprodukter, nevnte destillasjonsprodukter fraksjoneres og det utvinnes fra disse en tung gassoljefraksjon hvorav minst 80% har et kokepunkt over 370°C , gassoljefraksjonen forkokses i en særskilt forsinket forkoksingsprosess ved en jevn temperatur mellom 480 og 510°C . Den tunge gassoljefraksjon blir altså forkokset under betingelser av forsinket forkoksingstid, jevn temperatur og trykk. Etter at forkoksingsbeholderen eller trommelen er fylt til omtrent to tredjedeler med koks, avbrytes matningen av forkoksingsbeholderen og man mater en annen beholder for å fortsette prosessen, og koks fjernes fra den første beholder ved hjelp av hvilken som helst kjent metode, f.eks. hydraulisk avkoksing. Den resulterende koks blir deretter kalsinert ved en temperatur opptil 1425°C for å minske innholdet av flyktige bestanddeler til mindre enn 0,5 vektprosent. Det kalsinerte materiale blir så knust og sortert og utgjør et utmerket materiale når det brukes som karbonaggregat for fremstilling av elektrotermiske grafittelektroder av høy kvalitet som kan brukes i elektriske stålovner.

Prøveelektroder fremstilt for å bestemme varmeutvidelseskoeffisienten ved hjelp av metoden beskrevet i US-patent 2 775 549 (unntatt kalsinering av koksen til 1250°C) har en varmeutvidelseskoeffisient (målt i temperaturområdet av $0 - 75^{\circ}\text{C}$) av $6,0 \times 10^{-7}$ eller mindre, og koksen vil danne elektrotermiske elektroder som har fordelaktig lave varmeutvidelseskoeffisienter og elektrisk motstand.

De ovenfor nevnte formål med oppfinnelsen kan videre illustreres ved hjelp av en detaljert beskrivelse av oppfinnelsen under henvisning til tegningen som viser et arbeidsskjema av en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen. En destillert eller toppdestillert asfaltenisk eller naftenisk petroleumolje, eller vakuumdestillert olje av denne type blir transportert fra råoljetårnet (ikke vist), fra hvilket den strømmes ut ved en temperatur av ca. 315°C gjennom ledningen 21 og ventiler 31 og 40 (ventilen 36 er lukket) til bunnen av et fraksjoneringstårn 10 som også mottar hete destillasjonsprodukter fra forkoksingsbeholderen, som

senere beskrevet. Den hete destillerte råolje sammen med små mengder av høykokende materialer som ikke destillerer fra fraksjoneringstårnet blir transportert gjennom ledningen 22 og ventilen 41 til en pumpe 11 og derfra gjennom ledningen 23 til en varmevekslingsovn 12 av konvensjonell konstruksjon. Matningsmaterialet transportert til forkokseren fra ovnen gjennom ledningen 24, har en temperatur innenfor området av 480 til 510°C. Ved hjelp av en ventil blir matningsmaterialet transportert til kokstromler 13 eller 13A ved hjelp av ledningen 25 eller 25A. To kokstromler brukes normalt i raffinerier som anvender den forsinkede forkoksingsprosess, fordi mens en trommel blir fylt med het residuum og danner koks og destillasjonsprodukter, blir den andre trommel kjølt og koksen fjernet derfra ved hjelp av kjente hydrauliske eller andre midler. Det hete matningsmateriale som trer inn i kokstrommelen undergår en dekomponering (krakking), polymerisering og aromatisering. Når disse kjemiske prosesser skrider frem, danner det seg petroleumkoks som gradvis fyller kokstrommelen, mens destillasjonsprodukter dannet ved disse kjemiske reaksjoner blir ført ut av trommelen. Når ventilen 34 er lukket og ventilen 32 er åpen, blir disse destillasjonsprodukter transportert til et strippingtårn 14, hvor det samler seg opp en gassoljefraksjon med høyt ko-kepunkt, hvorav minst 80 % har et ko-kepunkt (under atmosfæriske betingelser) på over 370°C. Hvis nødvendig kan strippingtårnet 14 være utstyrt med en omkoker eller forsynt med en kappe for resirkulering av et varmevekslingsmedium som er nødvendig for å opprettholde den ønskede bunntemperatur. Man kan også bruke en partiell kondensator som tilbakeløpsanordning, for å opprettholde topp-strippingtemperaturen. De laverekokende produkter fra strippingtårnet blir transportert gjennom ventilen 33 og ledningen 28 til fraksjoneringstårnet 10 hvorfra man gjenvinner de laverekokende produkter omfattende gass, bensin og lett gassolje. Den høykokende gassoljefraksjon som samler seg opp i strippingtårnet 14 blir transportert gjennom ledningen 27 og ventilen 19 til en varmeveksler 44 og i en lagringsbeholder 20 for å behandles ved hjelp av en separat eller "blocked out" forsinket forkoksingsprosess.

Hvis man ikke ønsker å innføre den opphetede destillerte råolje eller lignende i bunnpartiet av fraksjoneringstårnet 10, kan denne enhet forbigås ved å lukke ventilen 40 og åpne ventilen 36 og ved å pumpe den destillerte råolje gjennom en varmeveksler (ikke vist) om nødvendig, gjennom ledningen 35, pumpen 11 og ledningen 23 til varmevekslingsovnen 12.

For å fremstille petroleumkoks av høy kvalitet ifølge

oppfinnelsen fra den høykokende gassoljefraksjon som har samlet seg opp i lagringsbeholderen 20, blir den destillerte råolje eller lignende matningsmateriale avstengt ved hjelp av ventilen 31, og gassoljefraksjonen transportert gjennom ledningen 29 og ventilen 30 til en varmeveksler 37 og derfra enten til den lavere sone av fraksjoneringstårnet 10 gjennom ventilen 38 og ledningen 42, eller alternativt ledet forbi fraksjoneringstårnet ved å lukke ventilen 38 og åpne ventilen 39 og ved å transportere den gjennom ledningen 43 til pumpen 11 og gjennom ledningen 23 til varmevekslingsovnen 12. Den tunge gassoljefraksjon blir jevnt oppphetet i ovnen til en temperatur innenfor området av 480 til 510°C, fortrinnsvis 496 til 507°C, og deretter transportert til en av kokstromlene 13 eller 13A gjennom ledningen 24. Den tunge gassolje passerer i kokstrommelen under jevne temperatur- og trykkbetingelser og undergår der en dekomponering (krakking), polymerisering, aromatisering og til slutt koksdannelse. De laverekokende produkter dannet ved disse reaksjoner forlater toppen av kokstrommelen og føres tilbake til fraksjoneringstårnet gjennom den åpne ventil 34 og ledningen 28. Ved denne operasjon kan strippingstårnet sløyfes i kretsen og ventilene 32, 33 og 19 vil være lukket. I fraksjoneringsstårnet vil de fleste destillasjonsprodukter være fraksjonert som destillater, og en del av de høyere kokende materialer vil bli resirkulert til kokstrommelen gjennom ledningen 22 og ventilen 41. Etter at kokstrommelen er omtrent til to tredjedeler fylt med koks blir ventilen mellom tromlene koblet om, og matningsmaterialet blir innført i den andre trommel mens den første trommel blir innvendig kjølt ved hjelp av høytemperatur og høytrykksdamp, hvorefter koksen fjernes fra trommelen fortrinnsvis ved hjelp av kjente hydrauliske midler. Koksutbyttet, basert på ferskt matningsmateriale fra beholderen 20, vil ligge innenfor området av 15 og 35%, avhengig av forkoksingssyklusen. Når en prøve av denne koks blir kalsinert til en tilstrekkelig høy temperatur for at de resterende flyktige materialer utgjør ca. 0,1 %, og koksen blir malt til melstørrelse (52% - 200 mesh) og blir brukt for å fremstille forsøksgrafittelektroder, vil de resulterende elektroder ha en varmeutvidelseskoeffisient på ca. $4,0 \times 10^{-7}$ (i temperaturområdet mellom 0 og 75°C) og utgjør et utmerket materiale for karbonaggregatet for fremstilling av store elektrotermiske grafittelektroder av høy kvalitet.

Hvis man ved raffineringsoperasjonen ikke ønsker å bruke et strippingstærn 14 for å samle opp den tunge gassoljefraksjon som

brukes som matningsmateriale for å danne koks av høy kvalitet ifølge oppfinnelsen, kan hele det krakkede destillasjonsprodukt fra forkoksingen av destillert råolje eller lignende sendes til fraksjoneringstårnet 10 som drives ved en tilstrekkelig høy bunn-temperatur, slik at minst 80% av den tunge gassolje som samler seg opp ved bunnen av enheten har et kokepunkt på ca. 370°C . I dette tilfelle vil den destillerte råolje eller lignende ledes forbi fraksjoneringstårnet 10 og vil, med ventiler 40 og 41 lukket og ventiler 31 og 36 åpne, sendes direkte til ovnen 12 og derfra til en av kokstromlene. Dette materiale kan deretter sendes til lagringsbeholderen 20 ved å lukke ventilen 41 og åpne ventilen 45 og transportere materialet gjennom ledningen 46.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av petroleumkoks av høy kvalitet fra et petroleumsresiduum som ikke danner direkte denne koks, k a r a k t e r i s e r t ved at residuet opphetes til forkoksningstemperatur, det opphetede residuum forkokses ved en forsinket forkoksningsprosess for å fremstille koks og destillasjonsprodukter, nevnte destillasjonsprodukter fraksjoneres og det utvinnes fra disse en tung gassoljefraksjon hvorav minst 80% har et kokepunkt over 370°C , gassoljefraksjonen forkokses i en særskilt forsinket forkoksningsprosess ved en jevn temperatur mellom 480 og 510°C .
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at petroleumresiduet er avledet fra en toppdestillert eller vakuumdestillert asfaltenisk eller naftenisk råolje.

Anførte publikasjoner: -

126380

