



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

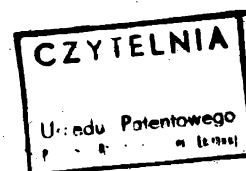
Zgłoszono: 11.10.77 (P. 201440)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 07.05.79.

Opis patentowy opublikowano: 30.12.1981

Int. Cl.²
C10B 57/04



Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: UOP Inc., Des Plaines (Stany Zjednoczone
Ameryki)

**Sposób otrzymywania koksu metalurgicznego
z zawierających siarkę ciężkich pozostałości
po destylacji ropy naftowej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania koksu metalurgicznego z zawierających siarkę ciężkich pozostałości po destylacji ropy naftowej.

Koks, otrzymywany z zawierających siarkę, ciężkich pozostałości po destylacji ropy naftowej, stosowany do celów metalurgicznych jest ceniony odwrotnie proporcjonalnie do zawartości siarki w nim. Akceptowalna zawartość siarki w koksie metalurgicznym, stosowanym do niektórych celów wynosi do 2% wagowych.

Siarka zawarta w ciężkich pozostałościach po destylacji ropy naftowej, stosowanych jako źródło koksu występuje w tym większym procencie, im większy jest ciężar cząsteczkowy frakcji węglowodorowej. Gdyby np. poddano koksovaniu w niskociśnieniowej retorcie koksoowniczej ciężkie pozostałości po destylacji ropy naftowej pochodzącej ze złoża Prudhoe Bay, to zawartość siarki w otrzymanym koksie naftowym wyniosłaby około 2,8% wagowych, co nie zadowala w odniesieniu do koksu metalurgicznego, w którym jej zawartość powinna być ograniczona do około 2% wagowych.

Zostało stwierdzone, że jeśli zawraca się do obiegu znaczne ilości odsiarczonego odcieku, to zwiększa się uzysk koksu, a zawartość siarki w koksie pochodzącym na przykład z ropy ze złoża Prudhoe, można zmniejszyć do co najmniej 1,8% wagowych. Niższą zawartość siarki otrzymać można dzięki temu, że większa procentowo część koksu będzie otrzymywana z frakcji o mniejszym

2

ciężarze cząsteczkowym i w niższym zakresie temperatur wrzenia oleju zawierającego siarkę.

W znanym sposobie otrzymywania koksu metalurgicznego z surowców w postaci ciężkich pozostałości po destylacji ropy naftowej, te pozostałości ropne o temperaturze wrzenia wyższej od 316°C w całości poddaje się katalitycznemu hydroodsiarczaniu w celu zmniejszenia zawartości siarki, po czym olej poddaje się skoksowywaniu w temperaturze wyższej od 496°C z jednokrotnym przepuszczaniem.

Według patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3 775 294 ciężkie pozostałości ropne o temperaturze wrzenia wyższej od 525°C skoksowuje się po obróbce hydroodsiarczaniem z jednokrotnym przepuszczaniem w celu otrzymania metalurgicznego koksu. Ten znany sposób wymaga jednak wielokrotnego przepuszczania ciekłych frakcji produktów koksovania przez kosztowną obróbkę hydroodsiarczaniem.

Celem wynalazku jest wyeliminowanie wad związanych ze stosowaniem znanych sposobów otrzymywania koksu metalurgicznego, a zadaniem jest opracowanie sposobu otrzymywania wysokiej jakości koksu metalurgicznego z ciężkich, podestylacyjnych pozostałości ropy naftowej, zawierających siarkę, pozwalającego na znaczne zmniejszenie kosztów obróbki hydroodsiarczania.

Cel ten według wynalazku został osiągnięty sposobem, w którym świeże, ciężkie pozostałości po

destylacji ropy naftowej miesza się z obiegową, odsiarczoną frakcją pozostałościową po hydro-
 odsiarczaniu, wrzącą w temperaturze wyższej od
 343°C, po czym mieszaninę wprowadza się do stre-
 fy koksovania, gdzie poddaje się ją reakcji kok-
 sowania w temperaturze 488° do 524°C i przy
 ciśnieniu 1,33 do 5 at. Otrzymany koks, zawiera-
 jący najwyżej 2% wagowych siarki, oddziela się
 od ciekłych i gazowych węglowodorów, które po
 oddestylowaniu frakcji niżej wrzącej i hydrood-
 siarczaniu poddaje się destylacji frakcjonowanej,
 w celu oddzielenia odsiarczonych frakcji węglowo-
 dorów ciekłych oraz wymienionej odsiarczonej
 frakcji pozostałościowej, wrzącej w temperaturze
 wyższej od 343°C, którą zawraca się do reakcji
 koksovania jako domieszkowaną do wspomnia-
 nych ciężkich pozostałości po destylacji. Hydro-
 odsiarczanie przeprowadza się pod ciśnieniem 33,3
 do 75 at oraz w temperaturze 316 do 427°C.

Przedmiot wynalazku zostanie szczegółowo opi-
 sany w przykładzie wykonania sposobu zrealizo-
 wanego w układzie przedstawionym schematycznie
 na rysunku, przy czym nieistotny dla wynalazku
 osprzęt, jak zawory, przyrządy kontrolne, sprężar-
 ki, urządzenie zasilające, itp., nie zostały w sche-
 macie uwzględnione.

Wsad, stanowiący ciężkie pozostałości z dety-
 lacji ropy naftowej, wprowadza się przewodem 1
 do podgrzewacza 2 wraz z obiegowym strumieniem
 odsiarczonych węglowodorów, dostarczanych prze-
 wodem 16. Temperaturę podnosi się do odpowied-
 niej wartości z zakresu temperatur koksovania,
 tj. od 488 do 524°C w zależności od składu wsadu.
 Nagrzaną mieszaninę wsadu i strumienia obiego-
 wego przepuszcza się przewodem 3 do komór kó-
 kowniczych 4, 5, utrzymywanych pod ciśnieniem
 koksovania dobranym z zakresu od około 1,33 at
 do około 5,0 at. Koks odprowadza się z komór
 kokowniczych 4, 5 za pomocą przewodu 17. Od-
 ciek zawierający węglowodory o zmniejszonej za-
 wartości części, z których otrzymuje się koks,
 przepuszcza się z komór kokowniczych 4, 5 prze-
 wodem 6 do kolumny 7 destylacji frakcjonowanej.
 Węglowodory wrzące w temperaturze około 204°C
 usuwa się z kolumny 7 destylacji frakcjonowanej
 poprzez przewód 8. Węglowodory wrzące w tem-
 peraturze wyższej od 204°C przepuszcza się z ko-
 lumną 7 destylacji frakcjonowanej poprzez prze-
 wód 9 do hydrodesulfuryzatora 10. W hydrodesul-
 furatorze panuje ciśnienie od około 34 at do około
 81,6 at i temperatura od 316°C do około 427°C.
 Produkt w postaci hydroodsiarczonych węglowo-
 dorów przepuszcza się z hydrodesulfuryzatora 10
 poprzez przewód 11 do kolumny frakcjonującej 12.

Kolumna frakcjonująca 12 jest utrzymywana
 w specjalnych warunkach w celu umożliwienia
 oddzielenia oddestylowanych węglowodorów, wrzą-
 cych w temperaturze około 343°C, które odciąga się
 przewodem 13, 14, 15, pozostałość poddestylacyjna
 jest kierowana z dna kolumny frakcjonującej 12
 przewodem 16 do przewodu 1 jako obiegowy stru-
 mień odsiarczonych węglowodorów.

Przykład. Reaktor koksoowniczy stosowany
 był zgodnie ze sposobem według wynalazku, dając
 dziennie 35 523 kg koksu metalurgicznego zawie-

rającego 1,87% wagowych siarki. Świeży wsad,
 w ilości 4 300 m³/dzień, o postaci ciężkich pozosta-
 łości ropnych o temperaturze wrzenia wyższej od
 380°C i o ciężarze właściwym, wynoszącym
 0,9634 g/cm³ oraz zawartości siarki wynoszącej
 1,5% wagowych był mieszany z odsiarczonym stru-
 mieniem obiegowym, oddestylowanym frakcyjnie
 z odsiarczonego odcieku w ilości 4300 m³/dzień
 i zawartości 0,1% wagowych siarki. Mieszanina
 ta była nagrzewana do temperatury około 496°C
 i wprowadzana do komory koksoowniczej, utrzymy-
 wanej pod ciśnieniem około 4 at. Odciek z ko-
 mory koksoowniczej był następnie wprowadzany do
 pierwszej komory destylacji frakcyjnej w celu
 oddzielenia strumienia węglowodorów niższych od
 C₄ plus siarkowodór w ilości 20666 kg/h, strumie-
 nia węglowodorów C₅ wrzących do 204°C w ilości
 44476 kg/h oraz strumienia węglowodorów wrzą-
 cych w temperaturze wyższej od 204°C w ilości
 236172 kg/h. Frakcję wrzącą w temperaturze wyż-
 szą od 204°C poddano następnie odsiarczaniu
 w hydrodesulfuryzatorze zawierającym katalizator
 kobaltowo-molibdenowy w temperaturze 343°C
 i pod ciśnieniem 68 at. Odciek z desulfuryzatora
 został poddany destylacji frakcyjnej w celu od-
 dzielenia frakcji węglowodorów niższych od C₄
 plus siarkowodór i amoniak w ilości 1794 kg/h,
 frakcji C₅ o temperaturze wrzenia do 204°C w ilości
 1180 kg/h, frakcji wrzącej w temperaturze od 227
 do 343°C w ilości 69216 kg/h oraz pozostałości
 o temperaturze wrzenia wyższej od 343°C, otrzy-
 mywanych w ilości 164921 kg/h. Te ostatnie po-
 zostałości frakcjonowania stanowiły strumień
 obiegowy, który był mieszany z 4000 m³/dzień
 ciężkich pozostałości ropnych, wprowadzanych do
 reaktora koksoowniczego, jak to zostało opisane
 powyżej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania koksu metalurgicznego
 z zawierających siarkę ciężkich pozostałości po
 destylacji ropy naftowej, w którym ciężkie pozo-
 stałości po destylacji ropy naftowej o tempera-
 turze wrzenia wyższej od 316°C poddaje się dział-
 niu temperatury i ciśnienia dla otrzymania koksu
 oraz węglowodorów ciekłych i gazowych, zna-
 mienny tym, że ciężkie pozostałości po destylacji
 ropy naftowej miesza się z obiegową, odsiarczoną
 frakcją pozostałościową, wrzącą w temperaturze
 wyższej od 343°C, po czym mieszaninę tę poddaje
 się reakcji koksovania w temperaturze 488 do
 524°C i przy ciśnieniu 1,33 do 5 at, a otrzymany
 koks, zawierający najwyżej 2,0% wagowych siarki,
 oddziela się od ciekłych i gazowych węglowodo-
 rów, które po oddestylowaniu frakcji niżej wrzącej
 i hydroodsiarczaniu poddaje się destylacji frakcjo-
 nowanej, w celu oddzielenia odsiarczonych frakcji
 węglowodorów ciekłych oraz wymienionej odsiar-
 czonej frakcji pozostałościowej, wrzącej w tempe-
 raturze wyższej od 343°C, którą zawraca się do
 reakcji koksovania jako domieszkowaną do
 wspomnianych ciężkich pozostałości po destylacji.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że
 hydroodsiarczanie przeprowadza się pod ciśnieniem
 33,3 do 75 at oraz w temperaturze 316 do 427°C.

