



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszone: 29.III.1965 (P 108 132)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.VI.1966

Kl. 10 a, 22/05

MKP C 10 b, 47/30

UKD

Współtwórcy wynalazku: prof. dr inż. Bohdan Kalinowski, mgr inż.
Rafał Włodarski

Właściciel patentu: Instytut Badań Jądrowych, Warszawa (Polska)

**Sposób termicznego odsiarczania koksu naftowego z ropy
zwłaszcza rurociągowej**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób termicznego odsiarczania koksu naftowego z ropy, zwłaszcza rurociągowej, dostarczanej rurociągiem.

Koks naftowy jest produktem przeróbki ropy naftowej, powstałym podczas termicznego rozkładu frakcji, ciężkich pozostałości podestylacyjnych. W wyniku termicznej obróbki, w surowcu wyjściowym zachodzą złożone przemiany organicznych związków, które prowadzą do powstawania jakościowo nowych produktów wysokokondensowanych połączeń węglowych.

W koksie w przeważającej ilości zawarte są wszystkie pierwiastki wchodzące w skład surowca wyjściowego, oczywiście ulega zmianie ich skład ilościowy oraz forma połączeń z podstawowym pierwiastkiem, węglem.

Stosowane do koksovania surowce są mieszaninami izomerycznych form, wysokocząsteczkowych węglowodorów o złożonej budowie, zawierające w samym składzie heteroatomy: siarki, tlenu, azotu, wodoru, niklu, molibdenu, żelaza, cynku i innych metali. W efekcie otrzymuje się bardzo dużą różnorodność wysokocząsteczkowych połączeń ropy naftowej, zasadniczo wpływających na strukturę i właściwości chemiczne otrzymywanego koksu naftowego.

Ze względu na to, że poszczególne rodzaje ropy naftowej różnią się między sobą charakterem połączeń węglowych, zawartością poszczególnych związków węglowych oraz zawartością zanieczyszczeń, wymagają one indywidualnego potraktowania w cza-

2

sie przeróbki. Na właściwości koksu duży wpływ posiada stosowana technologia przeróbki ropy naftowej, jak również sama technologia koksovania.

Z opisanych wyżej powodów właściwości otrzymywanego koksu są stałe. Istnieje ścisły związek między charakterem stosowanego surowca wyjściowego, stosowaną technologią przeróbki i otrzymywanym koksem naftowym. Decydującym czynnikiem jest sam charakter surowca wyjściowego użytego do koksovania, technika koksovania wpływa tylko na niektóre właściwości koksu.

Koks naftowy znajduje przede wszystkim zastosowanie w przemyśle elektrodowym, który wymaga, oprócz całego szeregu innych właściwości, aby zawartość popiołu i siarki w koksie naftowym była niska. Zawartość popiołu nie powinna przekraczać 0,2 — 0,3%, a zawartość siarki nie może być wyższa niż 1%. Otrzymywany koks z całego szeregu gatunków ropy naftowej nie spełnia wymaganych warunków stawianych przez przemysł elektrodowy i z tych względów musi być poddany wstępnej obróbce uszlachetniającej. Odnosi się to również do koksu naftowego otrzymywanego z ropy rurociągowej, który zawiera 4—5% siarki.

Prace badawcze nad utylizacją koksu naftowego doprowadziły do zasadniczego stwierdzenia, że każdy rodzaj koksu naftowego wymaga indywidualnie opracowanej metody uszlachetniania. Opracowano cały szereg metod odsiarczania, które można nazwać metodami chemicznymi i fizyko-chemicznymi. Są to

metody kojarzonego działania środków chemicznych i temperatury. W literaturze opisane są metody obróbki termicznej koksu naftowego z dodatkiem wodorotlenków metali alkalicznych, chlorku glinu, tlenku żelaza i tlenku glinu oraz metody odsiarczania drogą działania gazów na rozżarzony koks naftowy, takich jak powietrze, wodór, chlor, amoniak, tlenek węgla, dwutlenek węgla, para wodna, a nawet metan.

Niektóre metody obejmują łączone działanie kilku stałych środków chemicznych i gazowych, jak również mieszanin gazów. Oczywiście sposób traktowania koksu naftowego środkami chemicznymi, wzajemne ich łączenie, jak również ustalenie wzajemnych stosunków ilościowych był każdorazowo opracowywany i ustalany w zależności od charakteru koksu.

Wymienione metody mają szereg wad, usuwając siarkę powodują zwiększenie zawartości popiołu i niekorzystne zmiany szeregu własności koksu naftowego, a oprócz tego są metodami złożonymi i drogimi.

Badania nad termicznym odsiarczaniem niektórych kokсів naftowych w temperaturach do 1600° były już prowadzone za granicą. W odniesieniu do szeregu kokсів naftowych uzyskiwano korzystne zmniejszenie zawartości siarki, jednak pozostała zawartość siarki po obróbce termicznej była jeszcze dość znaczna.

Przedmiotem zgłoszenia jest metoda odsiarczania koksu naftowego z ropy rurociąkowej. Otrzymywany koks surowy zawiera ok. 5% siarki i bez uszlachetnienia nie nadaje się do przemysłu elektrodowego i elektrometalurgicznego.

Sposób odsiarczania według zgłoszonego opracowania polega na termicznej obróbce koksu naftowego z ropy rurociąkowej bez dostępu powietrza, lub w atmosferze ochronnej gazu obojętnego.

Stopień odsiarczania zależy od czasu obróbki i od temperatury, jak również od średnicy ziarn koksu. Termiczna obróbka może być prowadzona w złożu

fluidalnym i stacjonarnym, w aparaturze o specjalnej konstrukcji jak piec z fluidalnym elementem grzejnym, gdzie elementem oporowym jest odsiarczany koks naftowy, (patent PRL nr 48429), piec obrotowy, przesypowy, piec pionowy typu „morving bed”, jak również w aparaturze o innych technicznych rozwiązaniach, zapewniających odsiarczanie partii koksu wymagany reżim temperaturowy i wymagany czas obróbki. Proces odsiarczania termicznego jest połączony z procesem kalcynacji i rafinacji termicznej i może być prowadzony okresowo lub w sposób ciągły. Otrzymany produkt zawiera poniżej 1% siarki.

Sposób według niniejszego wynalazku rozszerza zakres stosowanych dotychczas temperatur do 3000°C i obejmuje opracowanie odnoszące się do nowego dotychczas nieuszlachetnionego surowca.

Zaletą metody są efekty ekonomiczne, większa prędkość odsiarczania, towarzyszące procesowi obniżenie zawartości składników mineralnych oraz niższe zużycie prądu przy prowadzeniu procesu ruchem ciągłym w stosunku do procesu okresowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób termicznego odsiarczania koksu naftowego z ropy zwłaszcza rurociąkowej **znamienny** tym, że koks naftowy poddaje się wyżarzaniu bez dostępu powietrza, lub w atmosferze obojętnego gazu ochronnego w temperaturze do 3000°C, w okresie czasu uzależnionym od wymaganej zawartości siarki w produkcie końcowym, przy czym proces ten, łączący proces kalcynacji i rafinacji termicznej, prowadzi się w sposób ciągły w aparaturze zapewniającej wymaganą temperaturę i czas obróbki.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1 **znamienna** tym, że proces prowadzi się w sposób okresowy w aparaturze zapewniającej wymaganą temperaturę i czas obróbki.