

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **85200849.9**

(51) Int. Cl.⁴: **C 10 B 55/00**

(22) Anmeldetag: **28.05.85**

(30) Priorität: **07.09.84 DE 3432886**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.03.86 Patentblatt 86/11

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

(71) Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft**
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Glaser, Herbert, DI.**
Querstrasse 3
D-4390 Gladbeck(DE)

(72) Erfinder: **Marrett, Rolf, DI.**
Eichenweg 17
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)

(72) Erfinder: **Stadelhofer, Jürgen, Dr.**
Groppenbrucher Strasse 121
D-4600 Dortmund(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Nadelkoks mit geringen irreversiblen Volumenausdehnungen aus Steinkohlenteerpech.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Nadelkoks aus Steinkohlenteerpech mit geringem Puffing. Der weitgehend entasche Pechprecursor wird durch Zugabe von hochsiedenden kohlenwasserstofffraktionen und/oder geeignete Wahl der Verkokungsbedingungen daran gehindert, bei der Verkokung Kristallite hoher kristalliner Ordnung auszubilden. Durch Kombination dieser Maßnahmen ist es möglich, das Puffing von Pech-Nadelkoksen von 0,9% auf etwa 0,1% relativer Längenänderung zu vermindern.

- 1 -

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -915-R

P a t e n t a n m e l d u n g

15

Verfahren zur Herstellung von Nadelkoks mit geringen
irreversiblen Volumenausdehnungen aus Steinkohlenteer-
pech

20 Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur
Herstellung von Nadelkoks aus Steinkohlenteerpech mit
geringen irreversiblen Volumenvergrößerungen während der
Graphitierung von Nadelkoks-Formkörpern, z.B. Graphit-
Elektroden für die Elektrostahlgewinnung durch Schwel-
25 verkoken von Pechen mit einem Chinolinunlöslichenge-
halt von maximal 1,0 Gew.-%.

Die Qualität von Elektrographit-Formkörpern wird durch
mehrere physikalische Eigenschaften wie z.B. Wärmeaus-
30 dehnungskoeffizienten, spezifische elektrische und
Wärmeleitfähigkeit, Aschewert, Spurenelemente und
Dichte charakterisiert.

35

1 Es ist bekannt, daß Kohlenstoff-Formkörper, die aus
Petrolkoks oder Steinkohlenteerpechkoks mit einem
Bindemittel hergestellt sind, während des Graphitierungs-
prozesses zusätzlich zur reversiblen Wärmeausdehnung
5 auch eine irreversible Volumenvergrößerung, das
sogenannte Puffing zeigen. Durch das Puffing verschlech-
tern sich die physikalischen Formkörpereigenschaften
wie die Festigkeit und die elektrische Leitfähigkeit.

10 Hochwertige Elektrographite werden aus sogenannten
Nadelkoksen mit einem linearen Wärmeausdehnungskoeffi-
zienten von weniger als $0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (im Bereich 20 -
200°C gemessen) hergestellt. Bei Elektrographiten von
Elektroden aus petrostämmigen Nadelkoksen hat man
15 gefunden, daß die irreversible Volumenvergrößerung mit
dem Schwefelgehalt im kalzinierten Koks korrelierbar
ist und durch die Zugabe von z.B. Eisenoxid zur Form-
körperpaste verringert werden kann.

20 Dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht für Steinkohlen-
teerpech-Nadelkokse. Bei gleichem Schwefelgehalt zeigen
Formkörper aus Steinkohlenteerpech-Nadelkoks ein
stärkeres Puffing, das sich durch Zugabe von Fe_2O_3 als
allgemein gebräuchliches Inhibierungsmittel nur wenig
25 beeinflussen läßt.

In den Preprints der "16th Biennial Conference of
Carbon" (S. 595-596) wird beschrieben, daß das irre-
versible Puffing von Formkörpern aus Steinkohlen-
teerpech-Nadelkoks durch Zugabe von 1 - 2 % Cr_2O_3
30 verringert werden kann. Dieses Verfahren ist jedoch

1 großtechnisch kaum wirtschaftlich realisierbar.

5 In den Patenten EP 0 087 489 B1 und EP 0 085 121 B1 wird bei der Herstellung von geblähtem Graphit aus Petrolkoksen das gezielte Einbringen von Inter-
calationsverbindungen in den Graphit sowie ein nach-
geschaltetes Erwärmen auf höhere Temperaturen, unter
denen sich die Einlagerungsverbindungen spontan in
gasförmige Phasen zersetzen, beschrieben. Dabei
10 entsteht ein innerer Oberdruck im Graphit. Um diesen abzubauen, muß das Gas durch die Kristallschichten des Kohlenstoffs hindurch diffundieren, wobei die Kristall-
schichten irreversibel erweitert werden. Bei extremen
Diffusionsstromdichten treten Expansionsfaktoren von
200:1 bis 400:1 auf.

15 Das Puffing von Elektrographit aus hochwertigem Steinkohlenteerpech-Nadelkoks erfolgt möglicherwei-
se nach einem analogen Mechanismus und beträgt norma-
lerweise bis 0,9 % relative Längenänderung. Aus Stein-
20 kohlenteerpechen mit hohem Gehalt an in Chinolin unlöslichen Stoffen (QI) können nur makroskopisch
isotrope Kokse hergestellt werden, aus denen sich
Graphitkörper ohne irreversible Längenausdehnung
herstellen lassen. Diese haben jedoch eine geringe
25 Leitfähigkeit und einen hohen Wärmeausdehnungskoeffi-
zienten.

30 Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das Steinkohlen-
teerpech als Precursor für den Steinkohlenteer-
pech-Nadelkoks von in Chinolin unlöslichen Bestand-
teilen zu befreien. Hierdurch wird auch die Konzen-

1 tration schädlicher Einlagerungsverbindungen im
Kohlenstoffkörper und damit die zu erwartende Diffu-
sionsstromdichte verringert, wobei jedoch geringe
Mengen an schädlichen Verbindungen im Precursor
5 verbleiben. Eine gezielte Schwefel- und Stickstoff-
verminderung im Rohstoff hingegen ist schwierig.

Im JP 58 98, 385 wird die Herstellung eines puffing-
armen Nadelkokses aus Steinkohlenteerpech beansprucht,
dessen Gehalt an in Chinolin unlöslichen Bestandteilen
10 0,03 % beträgt. Mit einem Fe_2O_3 -Anteil von 0,5 % wird
nach einer Wärmebehandlung bis 2800°C ein Elektro-
graphit erhalten, der in Achsrichtung der Elektrode
nur noch eine irreversible Längenänderung von 0,5 %
15 aufweist. Ein Elektrographit aus einem Steinkohlen-
teerpech, das keine unlöslichen Bestandteile enthält,
hat eine Längenänderung von 2,1 %. Auch auf der Basis
von aschearmem Steinkohlenteerpech als Rohstoff für
den Nadelkoks und damit für den Elektrographit kann
20 daher nicht auf den Zusatz von Fe_2O_3 als Inhibitor
verzichtet werden. Der Zusatz von Fe_2O_3 erhöht jedoch
im unerwünschten Maße den Aschewert des Elektrographits.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren
25 zur Herstellung eines solchen Nadelkokses aus Stein-
kohlenteerpech zu entwickeln, der ohne zusätzliche
Inhibierungsmittel zu puffing-armem Elektrographit
verarbeitet werden kann.

30 Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß
die aschebildenden Bestandteile aus dem Steinkohlen-
teerpech bis auf mindestens 0,01 Gew.-% entfernt

1 werden und die kristalline Ordnung des Kokes durch
geeignete Rohstoffauswahl und/oder durch die Verko-
kungsparameter so gestört wird, daß die wahre Dichte
des bei 1300°C kalzinierten Kokes auf einen Betrag
5 von 2,08 bis 2,14 g/cm³ verringert wird.

Die aschebildenden Bestandteile im Einsatzprodukt
lassen sich durch bekannte mechanische oder thermische
Verfahren, wie sie zur Abtrennung von Feststoffpar-
10 tikeln üblich sind, verringern. Zu diesen Verfahren
gehören beispielsweise das Zentrifugieren und Se-
parieren, das Filtrieren, das Extrahieren und das
promotorbeschleunigte Absitzenlassen (Settlen). Durch
diese Ascheentfernung kann das Puffing jedoch nur zu
15 einem Teil vermindert werden.

Die Kristallstruktur von Koksen läßt sich durch
Veränderung der Verkokungsneigung des Einsatzproduktes
beeinflussen, z.B. durch Verwendung ausgewählter
20 Steinkohlenteere und Peches oder aber auch durch
Zumischen hochsiedender carbo- und petrostämmiger
Kohlenwasserstofffraktionen. Eine andere Möglichkeit
ist die Variation der Verkokungsbedingungen wie Druck,
Aufheizgeschwindigkeit, Verkokungszeit und Verkokungs-
25 temperatur. Eine Kombination beider Maßnahmen ist
möglich, aber nicht in jedem Fall erforderlich.

Beim verfahrensgemäß beanspruchten Vorgehen erhält man
durch Schwelverkokung und anschließende Kalzination
30 bis 1300°C beispielsweise Kokse, die sich durch
folgende Daten charakterisieren lassen:

Tabelle 1

		Maßnahmen		Pech-Nadelkoks-Kenndaten bei 1300°C kalziniert	
		(1)	(2)	Aschewert (%)	wahre Dichte (g/cm ³)
10	Steinkohlenteerpech	Delayed Coker	zentr.	0,11	2,12
	"	(5 bar, 480°C)	filtr.	0,01	2,13
	"	"	zentr.	0,10	2,15
	"	Batch (1 bar, 5K/h - 500°C)	extrah.	0,01	2,21
15	" 70%, 30% petrost. Aromatenöl	Delayed Coker	zentr.	0,08	2,10
	"	Batch (1 bar, 10K/h-500°C)	filtr.	0,01	2,13
	" 50%, 50% carbost. Aromatenöl	Delayed Coker	zentr.	0,01	2,11
20	"	Batch (1 bar, 5K/h - 500°C)	extrah.	0,01	2,17
	" 90 %, 10 % Braun-kohlenteerpech	Batch (1 bar, 10K/h- 500°C)	zentr.	0,06	2,10

Anhand einiger ausgewählter Versuchsdaten in Tabelle 1 ist zu erkennen, daß durch Variation der Maßnahmen (1) und (2) Nadelkokse erhalten werden, die sich durch unterschiedliche Dichten und Aschewerte auszeichnen. Die wahre Dichte ρ ist als einfache Meßgröße ein Maß für den kristallinen Orientierungsgrad im Koks.

1 Werden diese erhaltenen Kokse anschließend unter
bekannten, gleichbleibenden Bedingungen (Journal of
Materials Science 18, 1983, Seiten 3161 - 3176)
zu Formkörpern verarbeitet und bis 2500°C graphitiert,
5 findet man unterschiedliche irreversible Längenänderungen $\frac{\Delta L}{L_0}$, wie Fig. 1 zeigt.

Oberraschend an diesen Untersuchungen ist die Tatsache, daß Kokse mit gleichem Aschewert bei ge-
10 ringerer Dichte, d.h. bei geringerer kristalliner Ordnung ein deutlich verbessertes Puffingverhalten zeigen, ohne daß die Nadelkokseigenschaften in unzulässiger Weise verschlechtert werden. Es muß angenommen werden, daß neben der Verminderung der für
15 das Puffing mitverantwortlichen Aschebestandteile die gestörten Kristallstrukturen des Kokes die Diffusion der durch die verbleibenden Einlagerungsverbindungen beim Graphitieren entstehenden Gase erleichtert, so daß ein Aufblähen der Graphitstruktur vermindert wird.

20 Mit den beschriebenen Maßnahmen - Verringerung der Aschebildner im Pech und Beeinflussung der Kristallinität des Pechkokes - zur Beeinflussung irreversibler Längenausdehnungen bei Pech-Nadelkoksen ist eine
25 Möglichkeit gefunden, das unerwünschte Formkörper-Puffing ohne verunreinigende Zusätze zu minimieren.

1 Die Einzelmaßnahmen sind für sich allein wirksam, aber
erst in Kombination bewirken sie ein optimales Ergeb-
nis. Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden
5 Beispiele näher erläutert, ohne darauf beschränkt zu
sein.

Beispiele

10 Es werden 10 Kokse gegenübergestellt, die aus Pechen,
teilweise in Mischung mit hocharomatischen Ölen, mit
geringem Gehalt an in Chinolin unlöslichen Stoffen
(QI) hergestellt werden. Die Einsatzprodukte sind
durch folgende Analysendaten gekennzeichnet:

15

Steinkohlenteerpech

	Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)	71 °C	
	Chinolinunlösliches (QI)	3,8 Gew.-%	
20	Toluolunlösliches (TI)	17,4 Gew.-%	
	Aschewert	0,18 Gew.-%	

Pyrolyserückstandsöl aus der Wasserdampfspaltung von Benzin

	Toluolunlösliches (TI)	1,8 Gew.-%	
25	Siedeanalyse bis 180°C	0,5 Vol.-%	
	bis 250°C	34,3 Vol.-%	
	bis 300°C	56,5 Vol.-%	

Braunkohlenteerpech:

	Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)	18 °C	
30	Chinolinunlösliches (QI)	0,01 Gew.-%	
	Toluolunlösliches (TI)	2,8 Gew.-%	
	Aschewert	0,01 Gew.-%	

35

1 Anthracenöl aus der Steinkohlenteeraufarbeitung:
Siedebereich 355 bis 470°C

5 Diese Einsatzprodukte werden nach den angegebenen
Verfahren vorbehandelt, um die Pecher zu entaschen. Das
Separieren erfolgt in einem Tellerseparator bei
200°C, ohne Zusatz von Lösungsmitteln. Filtriert
werden die Einsatzprodukte über ein Spaltfilter mit
10 100 bis 200 µm Spaltweite bei 240 bis 280 °C und einem
maximalen Druck von $8 \cdot 10^5$ Pa, wobei den Einsatzpro-
dukten eine übliche Filterhilfe zugesetzt wird, deren
Anteil bis zum Doppelten der Menge an Chinolinunlös-
lichem im Einsatzprodukt beträgt. Dieses Verfahren ist
15 zur Entaschung von Pechen besonders geeignet. Eine
Entaschung durch promotorbeschleunigtes Absetzen-
lassen (Settlen) ist ebenfalls möglich, wie das
Vergleichsbeispiel 1 zeigt, und dem Separieren gleich-
wertig. Das Einsatzprodukt wird hierbei mit 50
20 Gew.-% Methylnaphthalin und 50 Gew.-% Kerosin,
bezogen auf das Einsatzprodukt, bei 175°C homogen
durchmischt und bei 170°C stehengelassen. Dabei setzt
sich eine schwere Phase am Boden des Behälters ab. Die
überstehende leichte Phase wird abgenommen und durch
25 Flashdestillation von den leichtsiedenden Lösungs-
mitteln befreit. Die Verkokung des so gewonnenen
Precursors findet entweder nach dem Delayed-Coking-
Verfahren unter 5 bar bei einer Röhrenofenaustritts-
temperatur von 480°C oder in druckfesten Retorten
30 unter einem Druck von 1 - 5 bar und einer Aufheiz-
geschwindigkeit von 5 bzw. 10 K/h bis 500°C statt.

1 Durch unterschiedliche Vorbehandlungen und Ver-
kokungsbedingungen werden Kokse mit verschiedenen
Aschegehalten und wahren Dichten, gemessen am bei 1300°C
kalzinierten Koks, gewonnen.

5 Die Kokse werden so zerkleinert, gemahlen und abgesiebt,
daß eine einheitliche Granulometrie von 100 % <1 mm ϕ
75 % <0,5 mm ϕ und 15 % Staub (<63 μ m ϕ) vorliegt.

10 Die gemahlenen Kokse werden mit einem handelsüblichen
Elektrodenbinder, der die Spezifikationen

Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow)	97 °C
Verkokungsrückstand (Brockmann-Muck)	52 %
Chinolinunlösliches (QI)	15 %
atomares C/H-Verhältnis vom QI	3,5 : 1
β -Harze (TI - QI)	26 %
Aschewert	0,25 %

20 aufweist, zu Pasten mit einem Binderanteil von 24
Gew.-%, bezogen auf das Gemisch, vermengt.

25 Anschließend werden die Pasten in einer geeigneten
Vorrichtung zu Formkörpern extrudiert und in herkömm-
licher Weise zu festen Kohlenstoffkörpern gebrannt.

30 Die gebrannten Kohlenstoffkörper werden unter iden-
tischen Bedingungen graphitiert und die dabei auf-
tretende irreversible Formänderung vermessen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Beispiel Nr.	1	Vergl.1	2	Vergl.2	3	4	5	6	7	8
Einsatz- produkte	Skt- Pech	Skt- Pech	Skt- Pech	Skt- Pech	Skt- Pech + 50%PR-Ø1	Skt- Pech + 10%PR-Ø1	Skt- Pech + 10% Bkt- pech separ.	Skt- Pech + 10% Bkt- pech separ.	Skt- Pech 50 % A-Ø1 separ.	Skt- Pech 10% A-Ø1 separ.
Vorbehand- lung	separ.	sett- len	filtr.	filtr.	filtr.	filtr.				
Precursor										
Asche (Gew.%)	0,04	0,04	0,01	0,01	0,01	0,01	0,03	0,03	0,04	0,04
S (Gew.%)	0,73	0,73	0,73	0,73	0,40	0,65	0,84	0,84	0,78	0,74
QI (Gew.%)	0,4	1,0	0,2	0,2	0,15	0,15	0,3	0,33	0,39	0,43
Verkokung	DC 5 bar 400°C	Batch 5 K/h 500°C 3 bar	DC 5 bar 480°C	Batch 5 K/h 500°C 5 bar	Batch 5 K/h 500°C 1 bar	Batch 5 K/h 500°C 5 bar	Batch 10 K/h 500°C 1 bar	DC 5 bar 480°C	Batch 10 K/h 500°C 1 bar	Batch 10 K/h 500°C 1 bar
Koks										
Asche (Gew.%)	0,13	0,13	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07	0,06	0,10	0,11
wahre Dichte	2,14	2,19	2,15	2,21	2,12	2,18	2,10	2,08	2,12	2,16
S (g/cm ³)	0,33	0,33	0,32	0,33	0,14	0,36	0,40	0,39	0,34	0,33

Formkörperherstellung unter identischen Bedingungen, Körnung 100 % < 1 mm ϕ , 70 % < 0,5 mm ϕ , 24 % Binder, Stäbe ϕ 30 mm x 130 mm; Brennen bis 1000°C, Graphitierung bis 2500°C mit 1000°C/h (Haltezeit: 30 min), Abkühlen auf Raumtemperatur

Graphit										
Puffing (%)	0,52	0,90	0,23	0,79	0,13	0,30	0,12	0,00	0,25	0,53
CTE	0,50	0,05	0,60	0,08	0,35	0,34	0,40	0,70	0,42	0,33
$\times 10^6 (K^{-1})$										
el. Leitfähigkeit (µm)	13,9	10,5	11,5	9,3	18,1	9,8	2,1	24,7	19,7	12,5
Biegefestigkeit (N/mm ²)	7,3	7,0	7,1	6,8	8,8	7,3	11,4	12,3	9,3	7,8

Skt-Pech = Steinkohlenteerpech
PR-Öl = Pyrolyserückstandsöl
A-Öl = Anthracenöl
Bkt-Pech = Braunkohlenteerpech
Vergl = Vergleichsbeispiel
S = Schwefel
QI = Quinolinunlösliches
DC = Delayed Coker
CTE = linearer Wärmeausdehnungskoeffizient,
gemessen zwischen 20 u. 200°C

1 Wie ein Vergleich der Beispiele 1 und 2 mit den
entsprechenden Vergleichsbeispielen zeigt, wird das
Puffing nicht allein durch das Entaschen, sondern
in erheblichem Maße durch die Wahl der Verkokungs-
5 bedingungen beeinflusst. So ergibt das für die Ver-
kokung am günstigsten angesehene Verkokungsverfahren
in Retorten bei langsamer Aufheizung (5 K/h) und
geringen Scherkräften einen Koks mit noch relativ
hohen irreversiblen Längenausdehnungen. Das Delayed-
10 Coking-Verfahren mit schneller Aufheizung und danach
nahezu konstant gehaltener Temperatur bei großen
Scherkräften, wodurch das Wachstum großer Kristallite
verhindert wird, führt hingegen zu einem Koks mit
geringerem Puffing. Der lineare Ausdehnungskoeffizient
15 steigt durch diese Verfahrensweise zwar an, liegt
aber noch innerhalb des für Nadelkokse günstigen
Bereichs. Zusätzlich erhöht sich außerdem die
elektrische Leitfähigkeit der graphitierten Form-
körper, was ein weiteres positives Merkmal des er-
20 findungsgemäßen Verfahrens ist .

25

30

35

- 1 -

1

5

10 ROTGERSWERKE Aktiengesellschaft, 6000 Frankfurt/M. 11

EP -915-R

P a t e n t a n s p r ü c h e

15

1. Verfahren zur Herstellung von Nadelkoks aus Steinkohlenteerpech mit geringer irreversibler Volumenvergrößerung während der Graphitierung der daraus hergestellten Formkörper durch Schwelverkokten von
20 Pechen mit einem Chinolinunlöslichengehalt von maximal 1,0 Gew.-%, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die aschebildenden Bestandteile aus dem Einsatzprodukt bis auf mindestens 0,01 Gew.% entfernt werden und die kristalline Ordnung des Kokeses durch geeignete
25 Rohstoffauswahl und/oder durch die Verkokungsparameter so gestört wird, daß die wahre Dichte des bei 1300°C kalzinierten Kokeses auf einen Betrag von 2,08 bis 2,14 g/cm vermindert wird.

30 2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß das Einsatzprodukt durch Filtrieren bei 240 bis 280 °C und einem maximalen

35

- 1 Druck von $8 \cdot 10^5$ Pa mit einem Zusatz von Filterhilfe
bis zur doppelten Menge des Chinolinunlöslichen im Ein-
satzprodukt über ein Spaltfilter mit 100 bis 200 μm
Spaltweite entascht wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß dem Steinkohlenteerpech bis zu 50
Gew.-%, bezogen auf das Pech, einer hochsiedenden
aromatischen petro- oder carbostämmigen Kohlenwasserstoff-
10 fraktion zugemischt wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die Kohlenwasserstofffraktion ein
Rückstandsöl aus der Wasserdampfpyrolyse von Erdölfraktionen
ist.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß die Kohlenwasserstofffraktion ein
Braunkohlenteerpech ist.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß bei der Verkokung des Precursors ein
Aufheizgradient von mindestens 5 K/h aufrechterhalten
wird.
- 30 7. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n -
z e i c h n e t, daß der Precursor in einem Delayed-
Coker bei einem Druck von maximal 5 bar und einer
Röhrenofenaustrittstemperatur von etwa 480°C verkokt
wird.