

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑴ Anmeldenummer: **87100270.5**

⑸ Int. Cl.4: **C10B 55/00**

⑵ Anmeldetag: **12.01.87**

⑶ Priorität: **20.03.86 DE 3609348**

⑷ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
23.09.87 Patentblatt 87/39

⑸ Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FR GB IT NL

⑴ Anmelder: **Rütgerswerke Aktiengesellschaft**
Mainzer Landstrasse 217
D-6000 Frankfurt a.Main 1(DE)

⑵ Erfinder: **Morgenstern, Manfred**
Bookenweg 22
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)
Erfinder: **Bertrand, Claus**
Juliusstrasse 13
D-4620 Castrop-Rauxel(DE)

⑹ **Verfahren zur kontinuierlichen Verkokung von Pechen und Verwendung des gewonnenen Kokes.**

⑺ Koks für Reaktorgraphit wird kontinuierlich durch Verkoken eines Hartpechs mit einem EP (K.-S.) über 130 °C und einem Verkokungsrückstand von mindestens 45 Gew.-% in einem mit einem Räumwerkzeug ausgerüsteten Drehrohrföfen und anschließender Kalzination ohne Zwischenkühlung hergestellt. Die bei der Verkokung entstehenden Gase und Dämpfe werden im Gegenstrom zum Pech geführt.

EP 0 237 702 A2

Verfahren zur kontinuierlichen Verkokung von Pechen und Verwendung des gewonnenen Koks

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum kontinuierlichen Verkoken von Pechen, insbesondere von Steinkohlenteerhartpechen, und die Verwendung des nach diesem Verfahren erhaltenen Koks.

Für die Verkokung hochsiedender steinkohlenteerstämmiger oder mineralölstämmiger Rückstände werden heute drei unterschiedliche Verkokungsverfahren angewandt:

- 5 a) das Horizontalkammer-Verkokungsverfahren,
- b) das Delayed-Coking-Verfahren und
- c) das Fluid-Coking-Verfahren.

Das Verfahren nach a) ist eine Hochtemperaturverkokung und entspricht, von einigen Besonderheiten abgesehen, dem bekannten Kohleverkokungsverfahren. Als Einsatzprodukt wird ein Steinkohlenteerhartpech mit einem Verkokungsrückstand nach Brockmann-Muck von mehr als 50 % verwendet. Der erhaltene Koks ist sehr hart und braucht im allgemeinen wegen der hohen Verkokungstemperatur von mindestens 1000 °C nicht kalziniert zu werden. Das Verfahren ist sehr lohnintensiv.

Die Anlagen, insbesondere die Ofenausmauerung, sind wegen der anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften des Hartpechs gegenüber denen der Kohle wesentlich reparaturanfälliger als die der Kohleverkokung. Das Verfahren selbst ist diskontinuierlich, so daß eine Vielzahl von Kammern notwendig ist, um insgesamt einen quasi-kontinuierlichen Betrieb zu ermöglichen.

Das Verfahren nach b) ist ein Schwelverfahren bei etwa 500 °C. Als Einsatzprodukte kommen neben Rückständen der Mineralölindustrie auch Steinkohlenteerweichpeche zum Einsatz. Ursprünglich wurde der Delayed-Coker als thermischer Cracker betrieben. Es wurde jedoch bald erkannt, daß er eine ausgezeichnete Vorrichtung zur Herstellung hochanisotroper Spezialkokse ist. Der erhaltene Schwelkoks muß für die Weiterverwendung getrocknet und kalziniert werden. Die Anlagenkosten sind hoch, so daß eine Rentabilität nur bei der Erzeugung besonders hochwertiger Kokse oder wertvoller Öle gegeben ist. Dies ist bei unbehandelten Steinkohlenteerpechen normalerweise nicht der Fall. Das Verfahren selbst ist mit mindestens zwei Kokertrommeln quasi-kontinuierlich durchführbar.

Das Verfahren nach c) ist ebenfalls ein Schwelverfahren, das jedoch kontinuierlich ausgeführt wird. Der Fluid-Coker ist ein thermischer Cracker für Mineralölrückstände. Der als Abfallprodukt entstehende Koks wird als Brennstoff verwendet. Für Steinkohlenteerpeche ist dieses Verfahren wegen der zu geringen Öl- und Gasausbeute weniger geeignet.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein einfaches preiswertes Verfahren für die Verkokung von Steinkohlenteerhartpechen und vergleichbaren Produkten zu entwickeln und für den so erzeugten Koks geeignete Anwendungsgebiete zu finden.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß das Hartpech in einem mit einem Räumwerkzeug versehenen, von außen beheizten Drehrohrföfen bei Temperaturen der Innenwand zwischen 500 und 800 °C und einer Verweilzeit von 0,5 bis 1,5 h verkocht wird, wobei die entstehenden Gase und Dämpfe im Gegenstrom zum verkokenden Pech geführt werden, und der erhaltene Schwelkoks anschließend, vorzugsweise ohne vorherige Kühlung, in üblicher Weise kalziniert wird.

Als Hartpech werden aromatische Rückstände mit einem Erweichungspunkt (EP) nach Kraemer-Sarnow (K.-S.) von mindestens 130 °C und einem Verkokungsrückstand nach Brockmann-Muck (B.-M.) von mindestens 45 Gew.-% bezeichnet. Sie können steinkohlenstämmig, wie z. B. Steinkohlenteerhartpech, oder auch mineralölstämmig sein, wie beispielsweise Petrohartpech aus der Benzinpyrolyse zur Herstellung von Olefinen. Der Drehrohrföfen sollte zweckmäßigerweise in mehrere, unterschiedlich beheizbare Sektionen unterteilt sein. Durch eine äußere Beheizung werden die der Aufgabeseite zugewandten Segmente bis auf eine Außentemperatur von etwa 850 °C erhitzt. Die Außentemperatur der nachfolgenden Sektionen kann dann bis etwa 600 °C abfallen.

Um eine Adsorption der Kondensate am Schwelkoks zu vermeiden, werden die Gase und Dämpfe im Gegenstrom zum verkokenden Pech geführt. Die Dämpfe werden nach dem Verlassen des Drehrohrföfens kondensiert und können als Rußölkomponekte verwendet oder der Hartpechherstellung zugeführt werden. Dabei hat sich die Einspeisung eines Inertgases an der Austragsseite des Drehrohrföfens als hilfreich erwiesen. Die Verweilzeit der Dämpfe in der Verkokungszone wird dadurch verkürzt und die Rußbildung und Ablagerungen in den anschließenden Brüdenleitungen vermieden. Als Räumwerkzeug hat sich vor allem im vorderen Teil eine zur Aufgabeseite hin konische, mit körnigem Material beschwerte Schnecke bewährt, die mindestens etwa 1/3, vorzugsweise 1/2 mal so lang ist wie das Drehrohr und deren Neigung größer als die des Drehrohres ist. Daran kann sich eine Glattwalze anschließen. Das Räumwerkzeug ist vorzugsweise selbstzentrierend und wird kraftschlüssig von der Trommel bewegt.

Das Pech kann stückig beispielsweise über eine Zellradschleuse oder flüssig in den Drehrohrföfen einge-

bracht werden. Am Ende wird der Schwelkoks in stückiger Form über eine weitere Zellradschleuse ausgetragen und kann direkt der Kalzinierereinrichtung zugeführt werden. Da das bei den Verkokungsverfahren a) und b) übliche Abkühlen des Kokes mit Wasser entfällt, ist wesentlich weniger Zeit und Energie für die Kalzinierung erforderlich.

5 Drehrohrofen werden zwar bekannterweise für die Verkokung bzw. Kalzinierung fester Brennstoffe wie Schwelkoks und Braunkohle oder zur Pyrolyse von überwiegend festen Abfällen verwendet, aber bei diesen bekannten Verfahren ist eine Verkokung der Einsatzprodukte an der heißen Wandung des Ofens nicht zu befürchten, oder sie tritt nur in vermindertem Umfang auf.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

10

Beispiel 1

15 In einem Drehrohrofen mit einem inneren Durchmesser von 0,8 m und einer beheizten Länge von 7,2 m mit einer 4 m langen konischen Schnecke im vorderen Teil werden 75 kg/h eines Steinkohlenteerhartpechs mit einem EP (K.-S.) von 150 °C und einem Verkokungsrückstand (B.-M.) von 50 % eingespeist. Der Ofen ist in 6 Sektionen unterteilt, die indirekt mit Gas beheizt werden. Die Temperatur der Außenwand im Bereich des Eintrags beträgt 850 °C und fällt zum Austrag hin auf 700 °C. Im Mittel über die einzelnen Heizzonen liegt die Rohrwand-Außentemperatur etwa bei 800 °C. Das Drehrohr wird mit 2 Upm angetrieben. Die
20 mittlere Verweilzeit des verkokenden Pechs im Drehrohrofen beträgt etwa 1,5 h. Der Ofen zeigt keinerlei Anbackungen, und der Grünkoks fällt in stückiger Form (74 Gew.-% größer 5 mm, 99 Gew.-% größer 1 mm) an. Der Koks hat eine hohe Dichte und Festigkeit. Er wird ohne Abkühlung oder Zwischenlagerung in eine Kalziniertrommel eingespeist und dort bei 1300 °C in üblicher Weise kalzinieren.

25

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wird mit einem Durchsatz von 300 kg/h Pech bei einer Drehzahl von 6 Upm wiederholt. Die Verweilzeit des verkokenden Pechs im Drehrohrofen vermindert sich dabei auf etwa 0,5 h. Es entstehen
30 71 Gew.-% Grünkoks mit 3,5 Gew.-% Flüchtigem und einer Schüttdichte von 0,5 g/cm³, 11 Gew.-% Schweröl, 14 Gew.-% Leichtöl und 4 Gew.-% Gas und Verluste. Während der Verkokung wird der Drehrohrofen im Gegenstrom zum Pech mit 30 m³/h Stickstoff gespült. Gase und Dämpfe verlassen den Ofen an der Pechaufgabeseite und werden in zwei Stufen kondensiert. Der Grünkoks wird sofort in eine übliche Kalziniertrommel überführt und dort bei 1300 °C kalzinieren. Es werden 89 Gew.-% kalzinierter Koks
35 mit einem Restwasserstoffgehalt von 0,1 Gew.-% und einer wahren Dichte von 2,028 g/cm³ erhalten. Die Analysen der Öle und des Gases sind in den Tabellen I und II enthalten.

In Tabelle III wird der erfindungsgemäß gewonnene kalzinierter Koks (1) in seinen Eigenschaften mit normalem Petrokoks (2) und mit Pechkoks aus dem Horizontalkammerofen (3) verglichen. Die Untersuchungen sind wie üblich an Formkörpern durchgeführt.

40

45

50

55

5

10 Tabelle 1
Analysen des Kondensats

15

		Schweröl	Mittelöl
	Dichte bei 120 °C (g/m ³)	1,21	1,15
20	EP (K.-S.) (°C)	48	-
	QI (%)	5,4	3,0
	TI (%)	6,4	3,7
25	Verkokungsrückstand (B.-M.) (%)	13,3	7,1
	Asche (%)	0,1	0,03
	C (%)	91,6	92,4
	H (%)	5,1	5,2
30	N (%)	1,21	1,11
	S (%)	0,7	0,74
35	<u>Siedeanalyse</u> (°C)		
	Beg.	344	264
	10 %	410	302
40	20 %	444	320
	30 %	465	350
	34 %	475	379
	40 %		429
45	50 %		455
	60 %		460
50	Rückstand: EP (K.-S.) (°C)	130	128

55

Tabelle II

Gasanalyse (einschließlich des eingespeisten Stickstoffs)

5

Gasanalyse	(Vol-%)
O ₂	1,3
N ₂	27,0
CO	0,9
CO ₂	0,5
H ₂	54,4
CH ₄	12,3
C ₂ H ₄	0,4
C ₂ H ₆	0,8
C ₃ H ₈	1,0
H ₂ S	0,25

10

15

20

25

Tabelle III

Koksuntersuchungen

30

Kokstyp	CO ₂ -Abbrand (mg/cm ²)	elektr. Leitfähigkeit (S/cm)	
		längs	quer
1	120	154	130
2	110	140	117
3	154	142	111

35

40

45

Der erfindungsgemäße Koks zeichnet sich durch geringen CO₂-Abbrand und hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Seine Struktur ist trotz der höheren Leitfähigkeit gegenüber der des üblichen Pechkokeses feiner und gleichmäßig mosaikartig, wie die Schliffbilder im Vergleich zeigen.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verkokungsverfahrens liegen in der kurzen Verkokungszeit von 1,5 bis 0,5 h, dem geringen Kapitalaufwand und der leichten Bedienung. Außerdem ist es möglich, den Feinanteil des Kokeses zurückzuführen und mit dem Pech gemeinsam zu verkoken.

55

5

10

15

Bild 1

Pechkoks aus dem Horizontalkammerofen

20

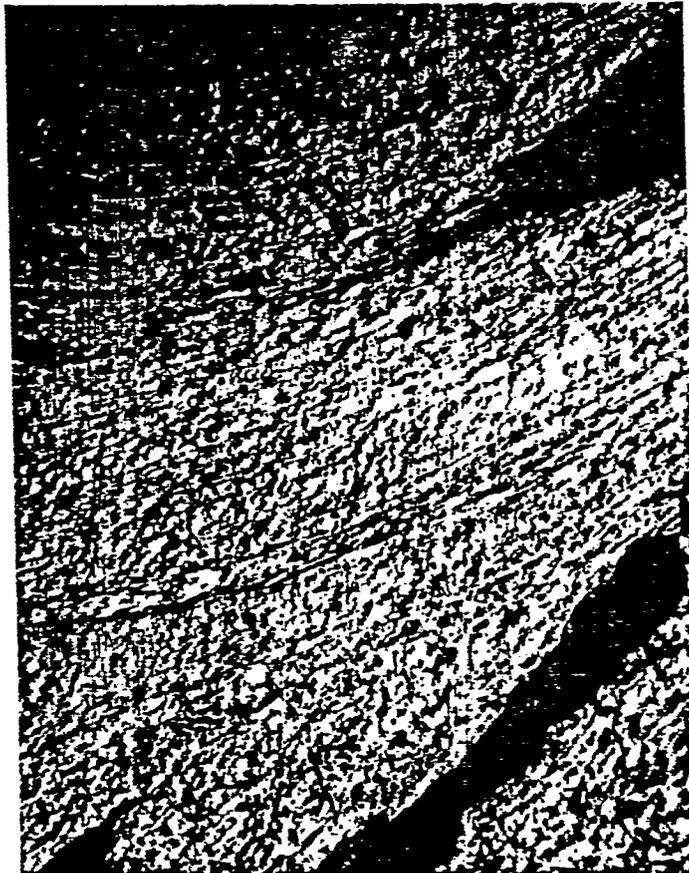
25

30

35

40

45



50

55

Bild 2

Pechkoks nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

5

10

15

20

25

30



Wegen der gleichmäßig mosaikartigen Struktur scheint der erfindungsgemäß hergestellte Koks für die Herstellung von Reaktorgraphit geeignet zu sein. Es ist bekannt, daß sich hierfür insbesondere Kokse mit niedrigem Anisotropiekoeffizient eignen. 100 Gew.-Teile des erfindungsgemäß hergestellten Kokses werden daher bis auf eine Korngröße von maximal 0,5 mm gemahlen und mit 27,5 Gew.-Teilen eines Standard-Elektrodenpechs gemischt. Diese Masse wird zu Testelektroden verpreßt und bei 900 °C gebrannt. Aus den Testelektroden werden Stäbchen geschnitten, die bei 1300 °C kalziniert werden. Sie haben eine wahre Dichte von 2,12 g/cm³ und einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (α) in Längs- und Querrichtung im Bereich von 20 bis 200 °C von

$$\alpha_{\parallel} = 4,6 \times 10^{-6}/K$$

$$\alpha_{\perp} = 5,1 \times 10^{-6}/K.$$

Daraus errechnet sich ein Anisotropiekoeffizient $\alpha_{\perp}/\alpha_{\parallel}$ von 1,11.

Die Stäbchen werden bei 2700 °C graphitisiert und ihre physikalischen Eigenschaften mit denen eines Reaktorgraphits aus Gilsonite-Koks verglichen:

50

55

	Graphit nach der Erfindung	Gilsonite- Graphit
5 wahre Dichte	2,18	2,16 - 2,19
thermischer Ausdehnungs- koeffizient (20-1000 °C)		
10 $\alpha_{\perp} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	5,22	5,30 - 6,25
$\alpha_{\parallel} 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	4,72	4,85 - 6,00
$\alpha_{\perp} / \alpha_{\parallel}$	1,11	1,09 - 1,4

15 Wie die Analysendaten zeigen ist der erfindungsgemäße Koks hervorragend für die Herstellung von Reaktorgraphit geeignet. Er hat einen für Pechkoks aus normalem, nicht gereinigtem Hartpech außergewöhnlich niedrigen Ausdehnungskoeffizienten und einen geringen Anisotropiekoeffizienten. Ein weiterer Vorteil ist sein geringes Porenvolumen.

20

Ansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Verkokung von Pechen, dadurch gekennzeichnet, daß Hartpech in einem mit einem Räumwerkzeug versehenen von außen beheizbaren Drehrohrofen bei Temperaturen der
25 Innenwandung zwischen 500 und 800 °C und einer Verweilzeit von 0,5 bis 1,5 h verkocht wird, wobei die entstehenden Gase und Dämpfe im Gegenstrom zum verkokenden Pech geführt werden und der erhaltene Schmelzkoks anschließend, vorzugsweise ohne vorherige Kühlung, in üblicher Weise kalziniert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Hartpech einen Erweichungspunkt (Kraemer-Sarnow) von mindestens 130 °C und einen Verkokungsrückstand (Brockmann-Muck) von minde-
30 stens 45 Gew.-% hat.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein Inertgas an der Austragsseite des Drehrohrofens eingespeist wird.

4. Verwendung des nach Anspruch 1 hergestellten Koks zur Erzeugung von Reaktorgraphit.

35

40

45

50

55