

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **88100584.7**

51 Int. Cl.4: **C10C 1/00**

22 Anmeldetag: **16.01.88**

30 Priorität: **30.01.87 DE 3702720**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.88 Patentblatt 88/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
ES GR

71 Anmelder: **Bergwerksverband GmbH**
Franz-Fischer-Weg 61
D-4300 Essen 13(DE)

Anmelder: **Didier Engineering GmbH**
Alfredstrasse 28 Postfach 10 09 45
D-4300 Essen 1(DE)

72 Erfinder: **Romey, Ingo, Dr.**
Sandkamp 25
D-4224 Hünxe 2(DE)
Erfinder: **Geier, Rudolf, Dipl.-Ing.**
Isabellastrasse 4
D-4300 Essen(DE)
Erfinder: **Joest, Rolf Helmut**
Rheinstrasse 43
D-4000 Duisburg 14(DE)
Erfinder: **Wüllscheidt, Wilhelm, Dipl.-Ing.**
Stettinerstrasse 11
D-4250 Bottrop(DE)

54 **Pechmaterial aus Kohleteerpech, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung des Pechmaterials.**

57 Die Erfindung betrifft ein neues Pechmaterial aus Kohleteerpech, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen des Pechmaterials. Es weist folgende Parameter auf:

- a) einen Gehalt an Mesophase ≤ 2 %,
b) einen Gehalt an in Toluol unlöslichem Material (β -Harze) von 58 bis 75 %,
c) einen Gehalt an in Chinolin unlöslichem Material ≤ 2 %,
d) einen Erweichungspunkt im Bereich von 200 bis 300° C, gemessen nach Krämer-Sarnow (KS),
e) einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ≤ 20 % und
f) einen Aschegehalt $\leq 0,06$ %. Das Pechmaterial mit einer hohen Koksausbeute von 80 bis über 90% läßt sich in der Kohlenstoff verarbeitenden Industrie zur Herstellung von hochwertigen Kohlenstoffformkörpern sowie von Peckkoks einsetzen.

Weiterhin kann es als Imprägniermittel oder Bindemittel verwendet werden.

EP 0 276 711 A1

Pechmaterial aus Kohleteerpech, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendung des Pechmaterials

Die Erfindung betrifft ein Pechmaterial aus Kohleteerpech, ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verwendungen des Pechmaterials.

Kohleteerpech wird nach dem Stand der Technik z. B. durch Destillation, Lösungsmittelbehandlung, Luftverblasen oder Vernetzungsreaktionen zu einem Pechmaterial verarbeitet, dessen Erweichungspunkt etwa 70 bis 150° C beträgt. Dieses Pechmaterial dient als Bindemittel für hochwertige Kohlenstoffartikel, z. B. Elektroden, Kohlebürsten und ähnliches, sowie zur Erzeugung von hochfesten Formkörpern, die durch thermische Weiterbehandlung des verkokten Materials zu Graphiten verarbeitbar sind. Nachteilig ist, daß die aus dem bekannten Pechmaterial in einem ersten Schritt durch eine Wärmebehandlung hergestellten Formkörper eine relativ geringe Dichte aufweisen und durch mehrmaliges Imprägnieren und erneutes Verkoken verdichtet werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Pechmaterial aus Kohleteerpech sowie ein Verfahren zur Herstellung dieses Pechmaterials zu finden, aus dem hochwertige Kohlenstoffartikel ohne zusätzliche Behandlungsschritte oder mit weniger Behandlungsschritten als nach dem Stand der Technik hergestellt werden können und das darüber hinaus auch als Imprägniermittel dienen kann und außerdem ein hochwertiges Bindemittel ist.

Diese Aufgabe wird durch ein Pechmaterial aus Kohleteerpech gelöst, das folgende Parameter aufweist:

- a) einen Gehalt an Mesophase $\leq 2\%$,
- b) einen Gehalt an in Toluol unlöslichem Material (β -Harze) von 58 bis 75%,
- c) einen Gehalt an in Chinolin unlöslichem Material $\leq 2\%$,
- d) einen Erweichungspunkt im Bereich von 200 bis 300° C, gemessen nach Krämer-Sarnow (KS),
- e) einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen $\leq 20\%$ und
- f) einen Aschegehalt $\leq 0,06\%$.

Wegen des überraschenderweise für ein Kohleteerpech vergleichsweise hohen Erweichungspunktes, der im Bereich von 200 bis 300° C (KS) liegt, ist das Material hervorragend verarbeitbar, ohne daß die Gefahr einer frühzeitigen Verkokung oder thermischen Zersetzung besteht.

Das neue Pechmaterial hat außerdem überraschenderweise eine sehr hohe Koksausbeute von 80 bis > 90%, was für Pechmaterial aus Kohleteerpech außerordentlich gut ist, denn es läßt sich daraus ein dichter Koks und bei einer Weiterbe-

handlung auch ein dichter Graphit herstellen, mit weniger Verarbeitungsstufen und kürzeren Verweilzeiten.

Die Herstellung des neuen Pechmaterials erfolgt mit Hilfe nachfolgender Verfahrensstufen, wobei

A) als Ausgangsmaterial ein Kohleteerpech verwendet wird, das bis 10% Feststoffe, wie Asche, Kohlepartikel, in Chinolin Unlösliches (primäre α -Harze) enthält und einen Erweichungspunkt $< 100^\circ$ C aufweist,

B) dem Ausgangsmaterial 1 bis 10% Filterhilfsmittel, wie Kieselgur, Aktivkohle, o.ä. zugesetzt wird,

C) das Gemisch in einem Kerzenfilter mit trockenem Kuchenaustrag und Filteröffnungen im Bereich von 50 bis 150 μm heiß filtriert wird und

D) das Filtrat in einem Dünnschichtverdampfer im Temperaturbereich oberhalb 300° C bis etwa 425° C und unter einem Druck ≤ 10 mbar aufkonzentriert wird.

Das neue Pechmaterial läßt sich überraschenderweise aus üblichem Kohleteerpech mit einem Erweichungspunkt unter 100° C herstellen, das 1 bis 10% Feststoffe enthalten kann, indem es zunächst durch Filtration in einem Kerzenfilter, ggf. unter Anwendung von Filterhilfsmitteln von diesen Feststoffen weitestgehend befreit wird, die aus Asche, Kohlepartikel und Bestandteilen bestehen können, die nicht chinolinlöslich sind (primäre α -Harze). Überraschenderweise läßt sich das so vorgereinigte Pech in Dünnschichtverdampfern unter Vakuum ≤ 10 mbar und im Temperaturbereich oberhalb 300° C störungsfrei zu dem neuen Pechmaterial verarbeiten, das als Konzentrat anfällt.

Weiterhin überraschend haben auch die als Destillate abgetrennten Nebenprodukte hervorragende Eigenschaften, die sie insbesondere zur Verwendung als Zumischkomponente für Teere, Peche und öle geeignet machen.

Alternativ kann das Verfahrensmerkmal C) (Filterstufe) in der Weise abgewandelt werden, daß ein Plattenfilter verwendet wird, dem eine Nachwaschstufe zugeordnet ist.

Eine weitere Abwandlung der Verfahrensstufe C) (Filterstufe) besteht darin, daß ein Trommelfilter mit trockenem Kuchenaustrag verwendet wird.

Auch bei Anwendung der beiden vorgenannten alternativen Filterschritte werden ausreichend feststofffreie Filtrate erzielt, die sich zur Weiterverarbeitung in einem Dünnschichtverdampfer eignen.

Das neue Pechmaterial läßt sich vorteilhaft in der kohlenstoffverarbeitenden Industrie verwenden, weil es sehr gut verarbeitbar ist.

Eine bevorzugte Verwendungsart ist die Herstellung von Pechkoks, wegen der überraschenderweise sehr hohen Koksausbeute von über 90%

Eine weitere bevorzugte Verwendung ist die Herstellung von Kohlenstoffformkörpern. Diese Kohleformkörper sind beispielsweise gut für Elektroden, Kohlebürsten o.ä. geeignet. Graphitisiert läßt sich das wärmebehandelte Produkt auch vorzüglich als Reaktorgraphit anwenden.

Weiterhin läßt sich das neue Pechmaterial bevorzugt als Imprägniermittel verwenden, weil es überraschenderweise eine überaus günstige, dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur hat. Beispielsweise können damit Kohleformkörper, die aus herkömmlichem Pechmaterial hergestellt worden sind, durch wenige Imprägnierschritte in hochfeste Formkörper überführen.

Schließlich ist das neue Pechmaterial auch sehr gut als Bindemittel für kohlenstoffhaltige Materialien geeignet.

Die Erfindung wird nachfolgend in einer Verfahrensbeschreibung näher erläutert, und zwar anhand eines Verfahrensflißbildes, das Fig. 1 zeigt.

Der Steinkohlenrohbeer bzw. das Steinkohlenrohpech wird, ggf. unter Zumischung eines Filterhilfsmittels, einer Heißfilterstufe 1 aufgegeben, die aus einem Kerzenfilter mit trockenem Filterkuchenaustrag oder aus einem Plattenfilter mit Nachwascheinrichtung bestehen kann. Die Filtertemperatur beträgt je nach Einsatzprodukt etwa 90 bis zu 350° C. Das filtrierte Produkt wird einem Vorratsbehälter 2 zugeführt, aus dem es über eine Speisepumpe 3 in einen Dünnschichtverdampfungsapparat 5 eingebracht wird, dessen Rotor mit einer Antriebseinheit 4 verbunden ist. Über den Rotor wird das Produkt gleichmäßig auf der inneren Apparatewand verteilt, so daß die leichter flüchtigen Komponenten sehr schnell verdampfen. In dem Verdampfungsapparat 5 ist weiterhin ein Kondensator 6 untergebracht, an dem sich diese leichter flüchtigen Komponenten des filtrierte Materials niederschlagen. Sie gelangen auf den Boden des Dünnschichtverdampfungsapparates 5 und werden von dort mit einer Destillataustragspumpe 7 abgezogen und einem Destillatvorlagebehälter 9 aufgegeben. Die Betriebstemperaturen im Verdampfungsapparat liegen oberhalb 300° C und der Betriebsdruck ist kleiner oder gleich 10 mbar. Der nicht verdampfte Produktanteil (Konzentrat) gelangt in den Einzugsbereich der Konzentrataustragspumpe 8, wird aus dem Verdampfungsapparat 5 herausgeführt und in einem Konzentratvorlagebehälter 10 gesammelt. Das Vakuum im Behälter wird über ein Vakuumsystem 11 erzeugt.

Das Konzentrat kann beispielsweise als Roh-

material zur Herstellung von hochwertigem Pechkoks und -graphit, als Gießereipech, als Imprägnierpech für Pechkokse, als Bindemittel für Kohlenstoffformkörper oder als Tontaubenpech verwendet werden.

Das erzeugte Destillat, das sich in üblicher Weise noch fraktionieren läßt, eignet sich beispielsweise für folgende Anwendungsfälle:

- 5 Beimischkomponente für Teere, insbesondere für feststoffhaltige Teere;
- Beimischkomponente für Peche (Fluxmittel);
- Beimischkomponente für öle.

10 Nachstehend sind drei Beispiele von Pechmaterialien aus kohlestämmigen Pechen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren dargestellt, wobei jeweils ein kohlestämmiges Pech durch Filtrieren von seinen unlöslichen Bestandteilen befreit und anschließend unter erhöhter Temperatur und unter vermindertem Druck destilliert wurde, um die Fraktionen mit niedrigem Erweichungspunkt zu entfernen und ein Konzentratpech mit höherem Erweichungspunkt zu erhalten. Als Ausgangspeche werden im allgemeinen Peche mit einem Erweichungspunkt < 100° C (KS) verwendet, jedoch lassen sich grundsätzlich auch Peche mit höherem Erweichungspunkt einsetzen, wobei dann jedoch die erzielbare Filterleistung abnimmt.

Beispiel 1

Ein Steinkohlenteerpech mit einem Erweichungspunkt von 69° C und einem Gehalt an chinolinunlöslichen Bestandteilen von 6,9 % wurde auf 240° C erhitzt und in einem Kerzenfilter bei einem stetig steigenden Differenzdruck von 1 - 5 bar filtrierte. Zur Erhöhung der Filtrationsleistung kann ggf. ein Filterhilfsmittel auf Basis Kieselgur, Cellite oder Kohlenstoff von etwa 1 - 4 % zugegeben werden. Nach der Filtration waren praktisch alle chinolinunlöslichen Bestandteile bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Das Material konnte ohne weitere Vorbehandlung direkt einem Dünnschichtverdampfer zugeführt werden.

Das filtrierte Ausgangs-Weichpechmaterial, welches einen Erweichungspunkt von 69° C aufwies, wurde einer einstufigen, kontinuierlichen Wärmebehandlung bei einer Temperatur von 328° C und einem Betriebsdruck von 1 mbar unterworfen, wobei in dem Verdampfungsapparat das Pech mittels mechanisch bewegter Wischerblätter verteilt und dessen Fließrichtung bestimmt wurde. Dabei erfolgte eine mechanische Selbstreinigung. Das Betriebsvakuum wurde mittels Vakuumapparate erzeugt, bevorzugt eignen sich mehrstufige Systeme.

Die mittlere Verweilzeit des Pechmaterials im Verdampfungsapparat betrug unter 1 min. Die ab-

destillierten Fraktionen wurden über einen im Verdampfer befindlichen Kondensator abgeschieden und von dort abgeführt.

Der spezifische Durchsatz des Verdampfungsapparates erreichte 80,0 kg/(m².h). Die Ausbeute an Konzentrat betrug 49,6 Gew.-%. Das anfallende Konzentrat wies einen Erweichungspunkt (KS) von 209° C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften des Konzentrates mit 209° C Erweichungspunkt waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan): 81,5 %
- sekundärunlösliche Bestandteile: 0,14 %
- β -Harze: 58 %
- chinolinunlösliche Bestandteile: 0,78 %
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve A in Fig. 2
- Flüchtige Bestandteile 18,5 %
- Asche 0,05 %

Beispiel 2

Das Ausgangspechmaterial und der Versuchsaufbau waren die gleichen wie in Beispiel 1, jedoch wurde die Temperatur der Wärmebehandlung auf 361° C erhöht.

Der spezifische Durchsatz erreichte 74,3 kg/(m².h). Die Ausbeute betrug 33,7 Gew.-% und das Konzentrat wies einen Erweichungspunkt von 253° C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan): 86,2 %
- sekundärunlösliche Bestandteile 0,9 %
- β -Harze: 69%
- chinolinunlösliche Bestandteile: 1,55 %
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve B in Fig. 2
- Flüchtige Bestandteile 13,8 %
- Asche 0,06 %

Beispiel 3

Das Ausgangspechmaterial und der Versuchsaufbau waren wiederum die gleichen wie im Beispiel 1, jedoch wurde die Temperatur nunmehr auf 395° C erhöht.

Der spezifische Durchsatz erreichte 70,8 kg/(m².h). Die Ausbeute betrug 27,6 Gew.-% und das Konzentrat wies einen Erweichungspunkt von 292° C auf.

Die weiteren stoffspezifischen Eigenschaften waren folgende:

- Verkokungsrückstand (Alcan) 90,8 %
- sekundärunlösliche Bestandteile: 1,01 %
- β iHarze: 75%
- chinolinunlösliche Bestandteile: 1,95 %
- Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve C in Fig. 2
- Flüchtige Bestandteile 9,2 %
- Asche 0,06 %

Ansprüche

1. Pechmaterial aus Kohleteerpech, gekennzeichnet durch die folgenden Parameter:

- a) einen Gehalt an Mesophase ≤ 2 %,
- b) einen Gehalt an in Toluol unlöslichem Material (β -Harze) von 58 bis 75 %,
- c) einen Gehalt an in Chinolin unlöslichem Material ≤ 2 %,
- d) einen Erweichungspunkt im Bereich von 200 bis 300° C, gemessen nach Krämer-Sarnow (KS)
- e) einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen ≤ 20 % und
- f) einen Aschegehalt $\leq 0,06$ %.

2. Verfahren zur Herstellung eines Pechmaterials gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

A) als Ausgangsmaterial ein Kohleteerpech verwendet wird, das bis 10 % Feststoffe, wie Asche, Kohlepartikel, in Chinolin Unlösliches (primäre -Harze) enthält und einen Erweichungspunkt ≤ 100 ° C aufweist,

B) dem Ausgangsmaterial 1 bis 10 % Filterhilfsmittel, wie Kieselgur, Aktivkohle, o. ä. zugesetzt wird,

C) das Gemisch in einem Kerzenfilter mit trockenem Kuchenaustrag und Filteröffnungen im Bereich von 50 bis 150 μ m heiß filtriert wird und

D) das Filtrat in einem Dünnschichtverdampfer im Temperaturbereich oberhalb 300° C bis etwa 425° C und unter einem Druck ≤ 10 mbar aufkonzentriert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Filterstufe (C) ein Plattenfilter verwendet wird, dem eine Nachwaschstufe zugeordnet ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Filterstufe (C) ein Trommelfilter mit trockenem Kuchenaustrag verwendet wird.

5. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 in der kohlenstoffverarbeitenden Industrie.

6. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Pechkoks.

7. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Kohlenstoffformkörpern.

8. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 als Imprägniermittel.

9. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 als Bindemittel.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5

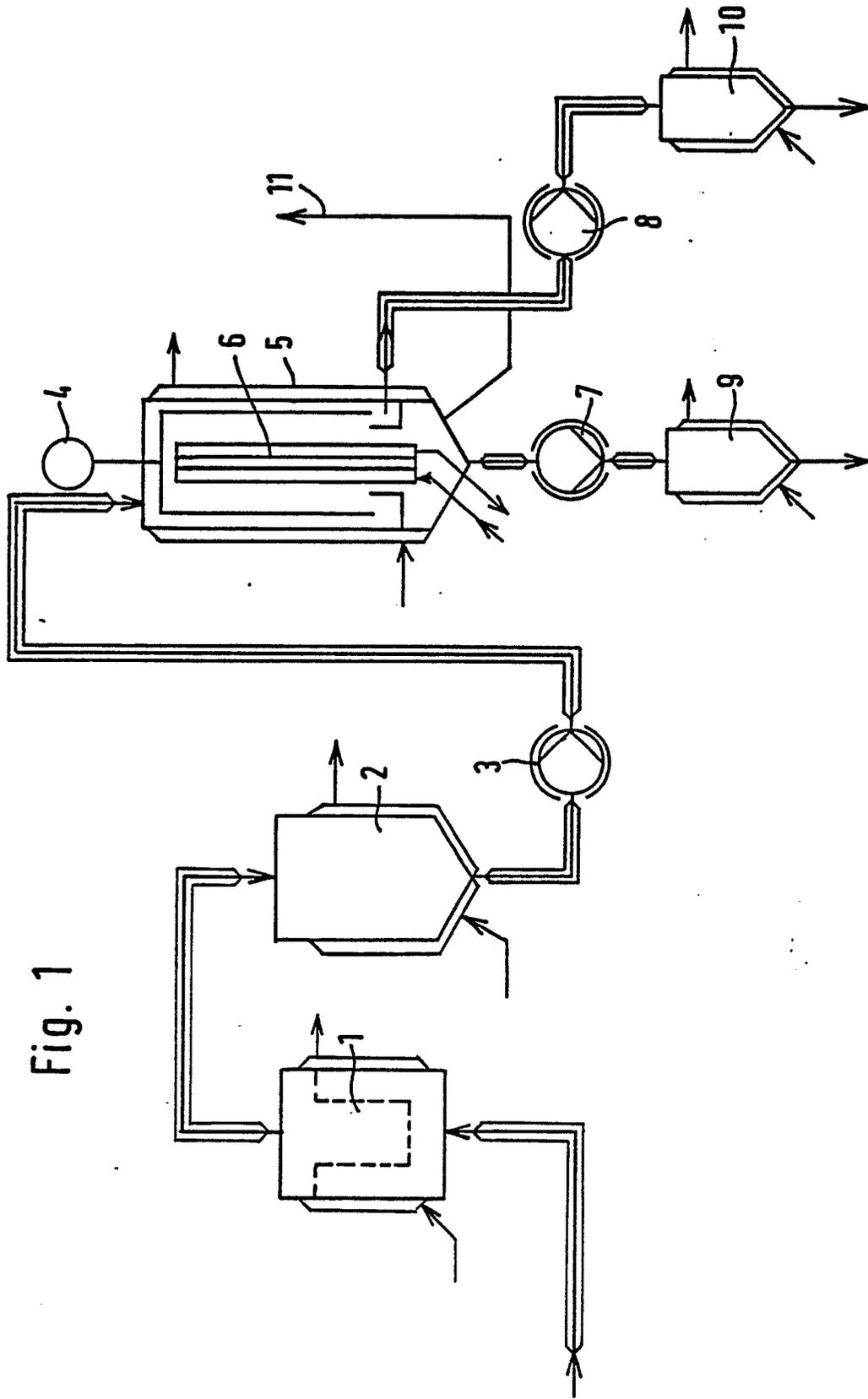
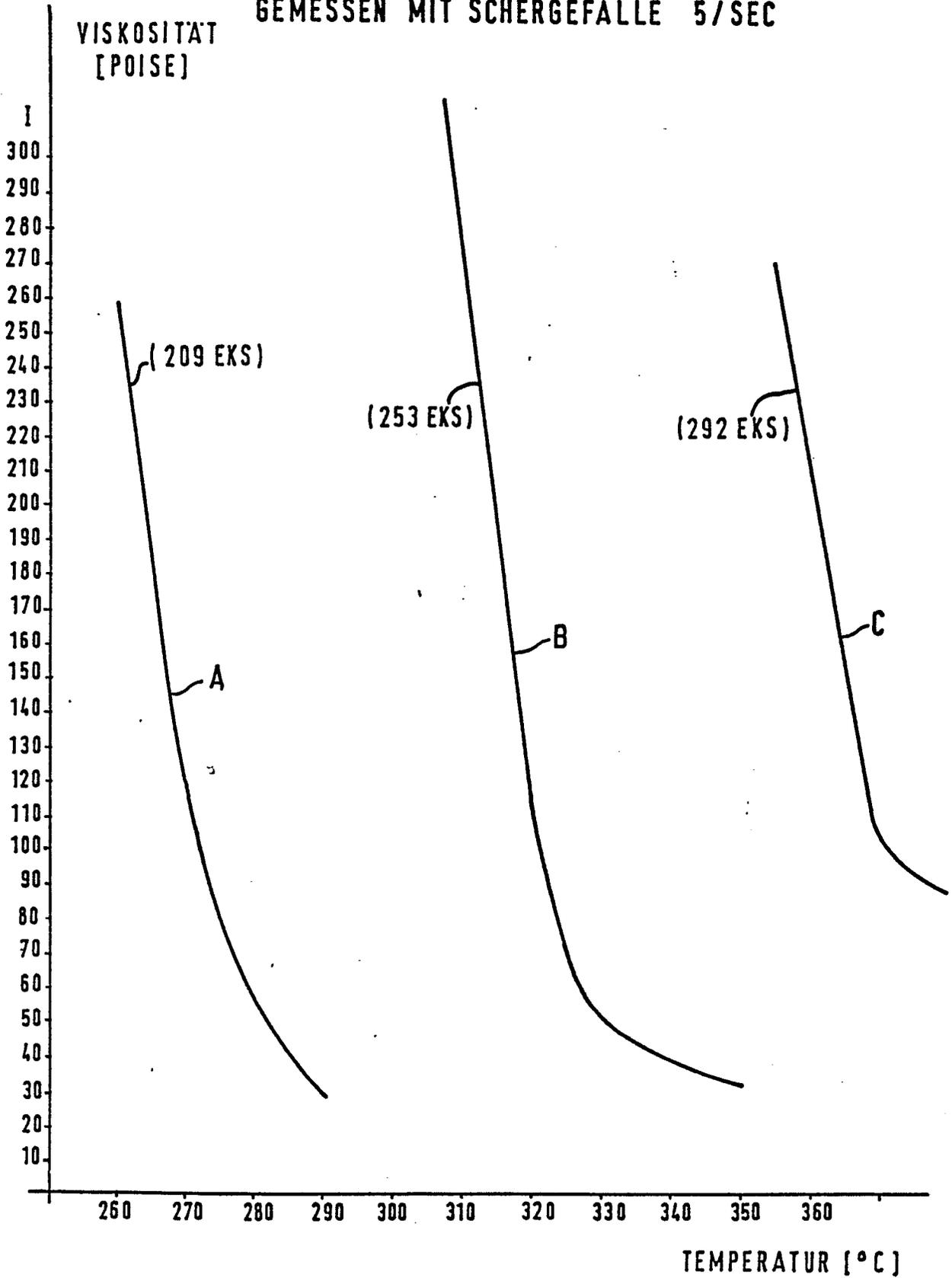


Fig. 1

Fig. 2 VISKOSITÄT VON HARTPECH-PROBEN
IN ABHÄNGIGKEIT VON DER TEMPERATUR
GEMESSEN MIT SCHERGEFÄLLE 5/SEC





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
X, L	WO-A-8 602 952 (BERGWERKSVERBAND GmbH)(22-05-1986) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeile 24 - Seite 2, Zeile 24; Seite 2, Zeile 33 - Seite 4, Zeile 10; Seite 4, Zeile 29 - Seite 6, Zeile 8; Seite 7, Zeilen 8-18; Seite 7, Zeile 14 - Seite 8, Zeile 23; Seite 10, Zeile 15 - Seite 11, Zeile 4; Ansprüche 1,3 *	1,5-9	C 10 C 1/00
Y	---	2-4	
A	US-A-4 320 107 (M. OYABU et al.) * Spalte 1, Zeile 13 - Spalte 3, Zeile 63; Spalte 6, Zeilen 15-32,46-48 *	1,5,7	
Y	EP-A-0 084 237 (ASHLAND OIL, INC.) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeile 1 - Seite 2, Zeile 15; Seite 2, Zeile 23 - Seite 5, Zeile 10; Seite 6, Zeile 25 - Seite 7, Zeile 7; Seite 7, Zeile 20 - Seite 9, Zeile 24; Seite 12, Zeilen 1-29; Seite 13, Zeile 16 - Seite 17, Zeile 13; Seite 18, Zeile 17 - Seite 19, Zeile 7; Seite 21, Zeile 19 - Seite 22, Zeile 21; Ansprüche 1,3 *	2-4	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
A	---	1,5-7	C 10 C B 01 D D 01 F
Y	GB-A-2 026 885 (BERGWERKSVERBAND GmbH) * Seite 1, Zeilen 7-16,47-56 *	2	
A	---	1	
	--- -/-		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-04-1988	Prüfer FISCHER W.H.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	EP-A-0 116 956 (BERGWERKSVERBAND GmbH) * Zusammenfassung; Seite 1, Zeile 1 - Seite 6, Zeile 4; Seite 7, Zeilen 9-15; Beispiele 1,3-6; Ansprüche 1,2,8,18 *	2,3	
A	EP-A-0 116 956 ---	1,5-7	
Y	US-A-2 956 944 (B.G. LOGAN et al.) * Spalte 1, Zeile 13 - Spalte 2, Zeile 15; Beispiele 1-8; Ansprüche 3,4 *	3	
A	---	1,5-9	
Y	US-A-4 046 690 (B.R. RODGERS et al.) * Zusammenfassung; Beispiel II; Ansprüche 1,3-6 *	4	
A	---	1	
A	US-A-3 190 812 (H. PULS) * Spalte 1, Zeile 11 - Spalte 2, Zeile 50; Spalte 4, Zeilen 30-47 *	2-4	
A	GB-A- 850 880 (GELSENKIRCHENER BERGWERKS AG) * Seite 1, Zeile 9 - Seite 2, Zeile 29; Seite 2, Zeilen 67-107; Seite 3, Zeilen 49-100; Seite 5, Zeilen 2-79; Seite 7, Zeilen 1-59 *	1,2,5-9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 25-04-1988	Prüfer FISCHER W.H.F.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			