

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 276 711 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **24.04.91**

(51) Int. Cl.⁵: **C10C 1/00**

(21) Anmeldenummer: **88100584.7**

(22) Anmeldetag: **16.01.88**

Verbunden mit 88901243.1/0346347
(europäische
Anmeldenummer/Veröffentlichungsnummer)
durch Entscheidung vom 06.04.90.

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

(30) Priorität: **30.01.87 DE 3702720**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.08.88 Patentblatt 88/31

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
24.04.91 Patentblatt 91/17

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 084 237	EP-A- 0 116 956
WO-A-86/02952	GB-A- 850 880
GB-A- 2 026 885	US-A- 2 956 944
US-A- 3 190 812	US-A- 4 046 690
US-A- 4 320 107	

(73) Patentinhaber: **Bergwerksverband GmbH**
Franz-Fischer-Weg 61
W-4300 Essen 13(DE)

Patentinhaber: **DEUTSCHE ENGINEERING der**
VOEST-ALPINE INDUSTRIEANLAGENBAU Ge-
sellschaft mit beschränkter Haftung
Alfredstr. 28
W-4300 Essen 1(DE)

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

EP 0 276 711 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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

5 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
10 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
15 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 $\leq 2\%$,
- 20 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 $\leq 0,06\%$.

25 Aus der Druckschrift EP-A-0 084 237 ist ein Pechmaterial bekannt, das mit dem Pechmaterial gemäß Anmeldung in drei Merkmalen übereinstimmt, nämlich dem Gehalt an Mesophase (a), dem Gehalt an in Chinolin unlöslichem Material (c) sowie hinsichtlich des Erweichungspunktes (d), und zwar für den Teilbereich bis 274° C aus dem anmeldungsgemäßen Bereich von 200 - 300° C. Die Merkmale b) (Gehalt an in Toluol unlöslichem Material), e) (flüchtige Bestandteile) sowie f) (Aschegehalt) sind unterschiedlich.

30 Wegen des überraschenderweise für ein Kohleteerpech vergleichsweise hohen Erweichungspunktes, der im Bereich von 200 bis 300° C (KS) liegt, ist das neue 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
35 Koks und bei einer Weiterbehandlung 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° C
40 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
45 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
50 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, Pech und öle
55 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 Verfahrensfließbildes, das Fig. 1 zeigt.

Der Steinkohlenroheteer 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 filtierten 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 Rohmaterial 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:

Beimischkomponente für Teere, insbesondere für feststoffhaltige Teere;

Beimischkomponente für Peche (Fluxmittel);

Beimischkomponente für öle.

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, Celite 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 abdestillierten 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.

5 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:

- | | | |
|----|--|--------|
| 10 | - Verkokungsrückstand (Alcan) | 90,8 % |
| | - sekundärunlösliche Bestandteile: | 1,01 % |
| | - β -Harze: | 75 % |
| | - chinolinunlösliche Bestandteile: | 1,95 % |
| 15 | - Dynamische Viskosität in Abhängigkeit von der Temperatur gemäß Kurve C in Fig. 2 | |
| | - Flüchtige Bestandteile | 9,2 % |
| 20 | - Asche | 0,06 % |

25 **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 %,

30 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 0,06 %.
- 35 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, zugesetzt wird,
 - 40 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.
- 45 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.
- 50 5. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 in der kohlenstoffverarbeitenden Industrie.
6. Verwendung des Pechmaterials nach Anspruch 1 zur Herstellung von Pechkoks,
- 55 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.

Claims

5

1. Pitch material from coal tar pitch, characterized by the following parameters:

- a) a meso phase content of $\leq 20\%$,
- b) a content of material insoluble in toluene (β -resins) of 58 to 75%,
- c) a content of material insoluble in quinoline of $\leq 2\%$,
- 10 d) a softening point in the range from 200 to 300 °C, measured by the Kraemer-Sarnow test (KS)
- e) a content of volatile constituents of $\leq 20\%$, and
- f) an ash content of $\leq 0.06\%$.

15 2. Process for preparing a pitch material according to Claim 1, characterized in that

- A) there is used as the starting material a coal tar pitch which contains up to 10 % of solid materials such as ash, coal particles, material insoluble in quinoline (primary α -resins) and which has a softening point $\leq 100^\circ\text{C}$,
- B) there is added to the starting material 1 to 10 % of filter aids, such as kieselguhr, activated carbon,
- 20 C) the mixture is hot filtered in a candle filter having dry cake discharge and filter openings in the range from 50 to 150 μm and
- D) the filtrate is concentrated in a thin-film evaporator in the temperature range between above 300 °C and approximately 425 °C and at a pressure ≤ 10 mbar.

25 3. Process according to Claim 2, characterized in that there is used in the filter stage (C) a plate filter with which there is associated an after-wash stage.

4. Process according to Claim 2, characterized in that a drum filter having dry cake discharge is used in the filter stage (C).

30

5. Use of the pitch material according to Claim 1 in the carbon-processing industry.

6. Use of the pitch material according to Claim 1 for manufacturing pitch coke.

35 7. Use of the pitch material according to Claim 1 for manufacturing carbon mouldings.

8. Use of the pitch material according to Claim 1 as an impregnating agent.

9. Use of the pitch material according to Claim 1 as a binder.

40

Revendications

45 1. Brai de goudron de houille, qui se caractérise par les paramètres suivants :

- a) une teneur en mésophase égale ou inférieure à 2%,
- b) une teneur en matière insoluble dans le toluène (β -résines) de 58 à 75%,
- c) une teneur en matière insoluble dans la quinoléine égale ou inférieure à 2%,
- d) un point de ramollissement qui se situe dans la plage de 200 à 300 °C, mesuré selon le procédé de Krämer-Sarnow (KS)
- 50 e) une teneur en constituants volatils égale ou inférieure à 20% et
- f) une teneur en cendres égale ou inférieure à 0,06%.

2. Procédé de fabrication d'un brai selon la revendication 1, caractérisé en ce que

- A) à titre de matière ou matériau de départ, on utilise un goudron de houille qui contient jusqu'à 10% de corps ou substances solides, comme des cendres, des particules de charbon, de la matière ou substance insoluble dans la quinoléine (α -résines primaires) et possède un point de ramollissement inférieur à 100 °C,
- 55 B) on ajoute de 1 à 10% d'adjuvants de filtration, comme de Kieselgur, du charbon actif, à la

matière de départ,

C) on filtre à chaud le mélange dans un filtre à bougie laissant sortir un gâteau de filtration sec et possédant des ouvertures de filtration qui varient dans la plage de 50 à 150 μm et

5 D) on concentre le filtrat dans un évaporateur à couche mince, dans une plage de températures supérieure à 300 °C et s'étendant jusqu'à environ 425 °C et sous une pression égale ou inférieure à 10 mbars.

10 3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape de filtration (C), on utilise un filtre à plateaux auquel est affecté un étage de post-lavage.

4. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'au cours de l'étape de filtration (C) on utilise un filtre à tambour laissant sortir un gâteau de filtration sec.

15 5. Utilisation du brai suivant la revendication 1 dans l'industrie de traitement du carbone.

6. Utilisation du brai suivant la revendication 1 en vue de la fabrication d'un coke de brai.

7. Utilisation du brai suivant la revendication 1 en vue de la fabrication de corps moulés en carbone.

20 8. Utilisation du brai suivant la revendication 1 à titre d'agent d'imprégnation.

9. Utilisation du brai suivant la revendication 1 à titre de liant.

25

30

35

40

45

50

55

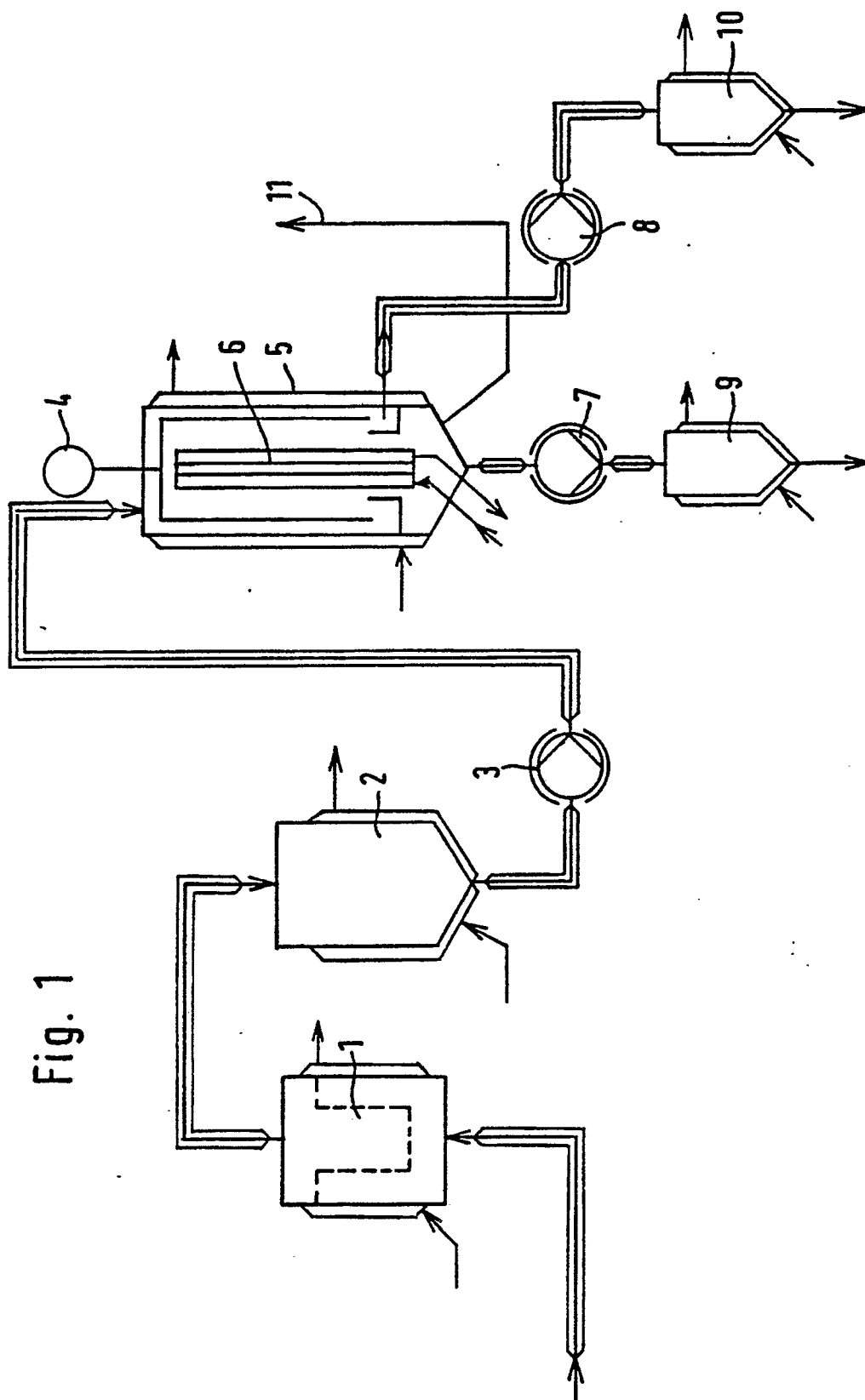


Fig. 1

Fig. 2

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

