



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **235 659 A1**4(51) **C 10 B 55/00****AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 10 B / 274 557 0

(22) 29.03.85

(44) 14.05.86

(71) VEB „Otto Grotewohl“ Böhlen, 7202 Böhlen, DD

(72) Göhler, Wolfgang, Dr. Dipl.-Ing.; Röder, Hans, Dr. Dip.-Chem.; Bauer, Dieter; Espenhayn, Frank, Dipl.-Ing.; Holzhauser, Peter, Dipl.-Phil.; Kirmse, Heinz, Dipl.-Ing.; Kühne, Johannes, Dipl.-Phys.; Grunz, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Hänseroth, Gunter, Dipl.-Ing.; Mühlring, Klaus, Dipl.-Ing.; Waldmann, Werner, Dipl.-Ing.; Krüger, Udo, Dipl.-Ing.; Kaluza, Heinrich, Dipl.-Phys., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkoks nach dem Delayed-Coking-Prinzip**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkoks mit ausgeprägt anisotroper Struktur nach dem Delayed-Coking-Prinzip, bei dem hochsiedende Rückstände der destillativen Braunkohlenteerverarbeitung ohne Zusatz leichtersiedender Kohlenwasserstofffraktionen, Wasserdampf oder Wasser im Röhrenofen aufgeheizt und in nachgeschalteten, wechselweise betriebenen Reaktoren bei einer Temperatur von 680 bis 730 K, vorzugsweise 710 K, und einem Druck von 0,3 bis 1,1 MPa, vorzugsweise 0,5 bis 0,9 MPa, verkocht werden.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkoks nach dem Delayed-Coking-Prinzip aus hochsiedenden Rückständen der destillativen Braunkohlenteerverarbeitung, **gekennzeichnet dadurch**, daß diese Rückstände ohne Zusatz leichtersiedender Kohlenwasserstofffraktionen, Wasserdampf oder Wasser im Röhrenofen aufgeheizt und in nachgeschalteten, wechselweise betriebenen Reaktoren bei einer Temperatur von 680 bis 730 K, vorzugsweise 710 K, und einem Druck von 0,3 bis 1,1 MPa, vorzugsweise 0,5 bis 0,9 MPa, verkocht werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Elektrodenkoks aus hochsiedenden Rückständen der Braunkohlenteerdestillation nach dem Delayed-Coking-Prinzip. Dieser Koks eignet sich wegen seiner ausgeprägt anisotropen Struktur bevorzugt zur Herstellung von Graphitelektroden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Destillation von Braunkohlenteeren in kontinuierlichen Kolonnen, die mit dem Ziele, eine hohe Ausbeute an leichtsiedenden Fraktionen für hydrokatalytische Prozesse zu erzielen, unter spaltenden Bedingungen betrieben werden, fallen hochsiedende Rückstände im Siedebereich über 630 K an. Diese hochsiedenden Destillationsrückstände werden wegen ihrer thermischen Instabilität nach einer bekannten technischen Lösung diskontinuierlich in gußeisernen Blasen zur Gewinnung von Destillatfraktionen, die zum Einsatzteer der kontinuierlichen Kolonnendestillation zurückgeführt werden, und Elektrodenkoks verkocht.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist die geringe Produktivität, vor allem durch den diskontinuierlichen Betrieb der Verkokungsblasen.

Weitere bekannte technische Lösungen sehen zur Verkokung des hochsiedenden Destillationsrückstandes bereits das Delayed-Coking-Prinzip vor. Damit aber der hochsiedende Destillationsrückstand wegen seiner thermischen Instabilität auf die im Delayed-Coker üblichen hohen Reaktionstemperaturen (770 bis 790 K) aufgeheizt werden kann, sehen diese technischen Lösungen den Zusatz von leichtersiedenden Kohlenwasserstofffraktionen, Wasserdampf oder Wasser zum Einsatzprodukt vor dem Röhrenofen vor. Diese Zusatzmittel sollen durch Erhöhen von Turbulenzen in den Vorheizerrohren das Absetzen von Koks an der Rohrwand verhindern und den Wärmeübergang verbessern. Als Nachteile dieser Verfahren sind sowohl das wiederholte Aufheizen der zurückgeführten Destillationsfraktionen als auch der Anfall von schadstoffbelasteten Abwässern zu sehen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Verkokung dieser thermisch instabilen, hochsiedenden Destillationsrückstände nach dem Delayed-Coking-Prinzip vorzuschlagen, das die oben genannten Nachteile nicht aufweist und die Herstellung von Elektrodenkoks mit einer ausgeprägt anisotropen Struktur ermöglicht.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Delayed-Coking-Verfahren in seinen Parametern so zu verändern, daß der thermisch instabile Destillationsrückstand der spaltenden Braunkohlenteerverarbeitung direkt und ohne Zusatzmittel nach diesem Prinzip zu leichtsiedenden Fraktionen und einem gut graphitierbaren Elektrodenkoks verarbeitet werden kann. Bei systematischen Versuchen wurde gefunden, daß diese Aufgabe in überraschender Weise einfach dadurch zu lösen ist, wenn die mittlere Reaktionstemperatur beim Verkoken der hochsiedenden Rückstände der Braunkohlenteerdestillation von 770 bis 790 K auf 680 bis 730 K, vorzugsweise 710 K, abgesenkt wird. Das Verkoken bei niedrigeren Reaktionstemperaturen erfordert niedrigere Vorheizertemperaturen, wodurch sich das Verkoken der Vorheizerrohre vermindert. Damit erübrigt sich der Zusatz von leichtersiedenden Komponenten zum Erhöhen der Turbulenz, wobei sich durch die geringere Verdampfungsrate im Vorheizer auch niedrigere Temperaturgradienten in den Vorheizerrohren durch besseren Wärmeübergang ergeben. Als ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Lösung bewirkt der Verzicht auf den Zusatz leichtersiedender Komponenten durch Partialdampfdruckerhöhung das Sinken der Rezirkulationsrate und damit die Möglichkeit zur Erhöhung des Durchsatzes. Nicht zuletzt führt die erfindungsgemäße Lösung durch die bei niedrigerer Temperatur verringerte Verkokungsgeschwindigkeit zur Ausbildung einer verbesserten Koksstruktur. Der auf diese Weise erzeugte Koks zeichnet sich durch ein ausgeprägt anisotropes Gefüge sowie einen niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus, wodurch er sich besonders für die Herstellung von Graphitelektroden eignet.

Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung wird am Beispiel der Verkokung eines hochsiedenden Destillationsrückstandes aus der Verarbeitung von Braunkohlenschwefel unter spaltenden Bedingungen näher erläutert.

Dieser Destillationsrückstand, der die folgenden Parameter aufwies:

	5 Vol.-%	386 °C	Dichte bei 100 °C	0,989 g/cm ³
	10 Vol.-%	413 °C		
	20 Vol.-%	430 °C	Schwefel	0,9%
	30 Vol.-%	445 °C		
	40 Vol.-%	459 °C	Conradsontest	16,2%
	50 Vol.-%	482 °C		
	60 Vol.-%	515 °C	Stockpunkt	51 °C
SE	67 Vol.-%	533 °C		

wurde im Röhrenvorheizer eines kleintechnischen Delayed-Kokers ohne Zusatz eines turbulenzverbessernden Mittels in einer Menge von 8 kg/h bei einer Rückflußrate von 1,07 aufgeheizt und verkokte in dem nachgeschalteten Reaktor bei einer Temperatur von 710 K sowie einem Druck von 0,5 MPa.

Unter diesen Bedingungen ergab sich die folgende Massenbilanz:

Koks		43 Ma.-%
Destillat	SB — 240 °C	13 Ma.-%
Destillat	240 — 320 °C	11 Ma.-%
Destillat	320 — 430 °C	19 Ma.-%
Gas		11 Ma.-%
Verluste		3 Ma.-%

Die Untersuchung des erzeugten Kokes ergab folgende Stoffdaten:

Grünkoks:	Flüchtige	6,3 Ma.-%
kalz. Koks	Asche	0,21 Ma.-%
(1570 K):	Schwefel	0,71 Ma.-%
	Dichte	2,15 g/cm ³
therm. Ausdehnungs-	bei 770 K	$2,07 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
koeffizient	bei 1270 K	$2,56 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Die mikroskopische Untersuchung des Anschliffs im polarisierten Licht zeigte eine überwiegend fasrige Struktur des großflächig anisotropen Gefüges.

Mit diesen Parametern weist der erfindungsgemäß hergestellte Koks eine bessere Qualität auf als der nach den herkömmlichen Verfahren erzeugte.