



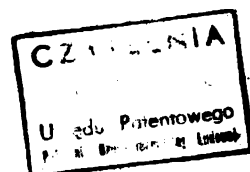
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 81 09 02 (P. 232881)

Pierwszeństwo: 80 09 03 Republika Federalna
Niemiec

Zgłoszenie ogłoszono: 82 04 26

Opis patentowy opublikowano: 1986 12 15



Int. Cl.⁸ C10C 3/00

Twórcy wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Rütgerwerke Aktiengesellschaft, Frankfurt nad Me-
nem (Republika Federalna Niemiec)

Sposób wytwarzania lepiszcza do elektrod

1

Przedmiotem wynalazku jest nowy sposób wytwarzania lepiszcza do elektrod przez traktowanie węgla o zawartości popiołu poniżej 1% albo podobnych surowców zawierających węgiel w podwyższonej temperaturze i pod zwiększonym ciśnieniem z zastosowaniem aromatycznych rozpuszczalników pochodzenia węglowego albo z oleju mineralnego.

Do wytwarzania wielu metali stosuje się w technice elektrotermicznej sposoby rafinacji, w których znajdują zastosowanie elektrody węglowe. Przykłady tego rodzaju sposobów rafinacji stanowi wytwarzanie stali elektrycznej i proces Hall-Heroult otrzymywania technicznie czystego glinu. Do tego ostatniego procesu potrzebny jest węgiel w dużych ilościach, ponieważ do wytworzenia 1 t glinu zużywa się do 0,5 t technicznego węgla (G. Collin, W. Gemmeke, Erdöl und Kohle, 30, 25, 1977).

Zastosowane przy tym elektrody składają się z rusztowania węglowego, które wytwarza się zwykle z koksu z opóźnionego koksowania pozostałości oleju mineralnego albo z koksu pakowego z koksowania paku smołowego z węgla kamiennego, oraz z odpowiedniego lepiszcza.

Z powodu swych wysokowartościowych właściwości wiążących znajduje dotąd głównie zastosowanie jako lepiszcze termicznie reformowany pak smołowy z węgla kamiennego.

Lepiszcz na bazie pochodzącej z oleju mineralnego nie osiągnęły dotąd doskonałych właściwości

2

paku smołowego z węgla kamiennego i dlatego znalazły tylko ograniczone zastosowanie w praktyce przemysłowej.

Chociaż ocena jakości dla spoiwa elektrod jest w znacznej mierze empiryczna (por. np. B.F.A. Thomas, Gas World, str. 51, 1960, C.R. Mason, Fuel, 49, 165, 1970), istnieją pewne podstawowe założenia odnośnie przydatności lepiszcza.

Zgodnie z tym przydatne spoiwo elektrod musi spełniać następujące kryteria jakości:

pozostałość po koksowaniu (według Conradson'a)	50%
zawartość popiołu maksymalnie	0,3%
zawartość części nierozpuszczalnych w chinolinie	>7%
zawartość części nierozpuszczalnych w toluenie	>25%
temperatura mięknięcia (K.S.)	>80°C—120°C

Poza tym pożądana jest niewielka zawartość siarki (poniżej 1%, niska zawartość metalu jak również odpowiednie zachowanie się temperatur wrzenia (początek temperatury wrzenia powyżej 270°C).

W celu odejścia od jednostronnej zależności od środków wiążących pochodzących ze smoły z węgla kamiennych przy wytwarzaniu elektrod, prowadzono liczne próby zastosowania pozostałości pochodzących z oleju mineralnego jako surowców środka wiążącego.

Z powodu różnej natury chemicznej pozostałości

z przeróbki olejów mineralnych w porównaniu z wysokoaromatycznym pakiem smołowym z węgla kamiennego rozwiązanie tego zadania jest jednak niezwykle trudne.

Najważniejszą właściwość dla dobrego spoiwa elektrod stanowi, jak przedstawiono wyżej, wysoka pozostałość po koksowaniu. Z powodu głównie alifatycznej natury pozostałości pochodzących z oleju mineralnego potrzebne jest dla osiągnięcia wysokich pozostałości po koksowaniu wymagające nakładów aromatyzowanie termiczne albo chemiczne.

Tak np. w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 4039 423 opisano sposób, w którym ogrzewa się olej z katalitycznego krakowania pod ciśnieniem do temperatury $>413^{\circ}\text{C}$, poddany obróbce cieplnej pak w celu osiągnięcia temperatury mięknięcia $65\text{--}121^{\circ}\text{C}$ oddziela się od składników łatwoprzegrzewających i otrzymany w ten sposób pak reformuje się dalej termicznie przez przedmuchiwanie powietrzem albo tlenem.

W opisie patentowym DT-OS nr 22 32 268 opisano sposób, w którym pozostałości z parowego rozszczepiania frakcji oleju mineralnego poddaje się uszlachetnianiu z utworzeniem środków wiążących. Wada tego sposobu polega na tym, że do uzyskania potrzebnych wysokoaromatycznych właściwości potrzebna jest polimeryzacja i kondensacja za pomocą kwasów Lewisa, w szczególności chloru glinu albo chloru żelaza.

Obok wymagających nakładów etapów termicznych procesy te mają tę wadę, że wydajność lepiszcza (w odniesieniu do oleju wsadowego) jest mniejsza niż 60% i tym samym otrzymuje się duże ilości produktów sprzęgania. Oprócz tego osiągalne pozostałości po koksowaniu pomimo wymagającego nakładów aromatyzowania znajdują się tylko przy dolnej granicy pożądanych jakości.

Inną próbę wytwarzania spoiwa elektrod na bazie niezależnej od paku smołowego z węgla brunatnego opisał V. L. Bullough et al. (Light Metals, str. 483, 1980; C. J. McMinn, Ed; The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, P.A., 1979).

W tym sposobie produkt pakopodobny otrzymany przez rafinację rozpuszczalnikową węgla z zastosowaniem wodoru molekularnego pod stosunkowo wysokim ciśnieniem (pak SRC) rozpuszcza się za pomocą oleju antracenowego w celu ustalenia żądanej temperatury mięknięcia.

Z powodu stosunkowo małej pozostałości po koksowaniu otrzymanego w ten sposób spoiwa elektrod jakość tego lepiszcza pochodzenia węglowego wymaga jeszcze polepszenia. Ponieważ oprócz tego olej antracenowy służy w pierwszej kolejności do otrzymywania ważnych surowców chemicznych dla przemysłu barwników, jest on tym samym dostępny dla tych celów tylko w ograniczonym zakresie.

Ponadto w etapie procesu poprzedzającym wytwarzanie spoiwa elektrod potrzebne jest wymagające nakładów sączenie albo inne termiczno/mechaniczne oddzielanie składników popiołu do wytwarzania paku SRC. Ten etap procesu stanowi podstawową trudność w upłynnianiu węgla i był i jest pomimo różnorodnych wysiłków znacznie oddalony od technicznej doskonałości.

Zadaniem niniejszego wynalazku jest dlatego

opracowanie prostego sposobu wytwarzania lepiszcza do elektrod i wytworzenie na bazie surowcowej w znacznej mierze niezależnej od paku smołowego z węgla kamiennego spoiwa elektrod o równie dobrych właściwościach jak z paku smołowego z węgla kamiennego.

Według wynalazku zadanie to rozwiązano przez opracowanie sposobu wytwarzania lepiszcza do elektrod, polegającego na tym, że 5—40 części wagowych surowca zawierającego węgiel o zawartości popiołu poniżej 1% wagowego łączy się z 20—80 częściami wagowymi pochodzenia węglowego i 15—50 częściami wagowymi pochodzącego z oleju mineralnego, wysokowrzącego rozpuszczalnika aromatycznego do 100 części wagowych, tę mieszaninę poddaje się obróbce w temperaturze $300\text{--}420^{\circ}\text{C}$ przy czasie trwania reakcji 1—4 godzin pod ciśnieniem reakcji do $5\cdot 10^5\text{Pa}$ i otrzymany aromatyczny wartościowy materiał węglowy ewentualnie uwolniony od składników łatwoprzegrzewających miesza się jednorodnie z 30—50 częściami wagowymi paku twardego pochodzącego z oleju mineralnego albo z węgla.

Przez dezyntegrację węgla zawierającego poniżej 1% popiołu albo podobnych materiałów zawierających węgiel z kombinacją aromatyzowanych pozostałości z przeróbki oleju mineralnego i wysokowrzących olejów aromatycznych z rafinacji smoły z węgla kamiennego wytwarza się ubogi w popiół, jednorodny wartościowy materiał węglowy, który jest przydatny jako środek impregnujący np. do elektrod grafitowych, a jego właściwości fizyko-chemiczne można ewentualnie adiustować przez dodatki wysokoaromatyczne, takie jak oleje pirolityczne, aby zastosować go jako spoiwa elektrod.

Otrzymany w ten sposób wartościowy materiał węglowy uwalnia się ewentualnie przez destylację do 5% wagowych od składników łatwoprzegrzewających i miesza jednorodnie z 0— 60% wagowych paku twardego do wytwarzania spoiwa elektrod.

Jako główne surowce do wytwarzania środków wiążących do elektrod sposobem według wynalazku służą materiały wsadowe, z których dotąd nie było można korzystać przy wytwarzaniu wysoko-wartościowych lepiszczy do elektrod z przyczyn jakościowych.

Są to według wynalazku węgiel a do jego dezyntegracji stosuje się pozostałości z parowego rozszczepiania ropy naftowej albo oleju gazowego, pozostałości z opóźnionego koksowania jak również wysokowrzące destylaty aromatyczne z rafinacji smoły z węgla kamiennego o średniej temperaturze wrzenia powyżej 350°C . W celu ostatecznego ustalenia właściwości plastyczności, pozostałości po koksowaniu i innych ważnych kryteriów jakości stosuje się według wynalazku do 60% (w odniesieniu do wartościowego materiału węglowego wytworzonego przez dezyntegrację węgla) pozostałości z destylacji z przeróbki paku smołowego z węgla kamiennego albo korzystnie z destylacyjnej przeróbki oleju pirolitycznego o temperaturze mięknięcia $40\text{--}160^{\circ}\text{C}$ (K.S.).

Wybór gatunku węgla ma w sposobie według wynalazku znaczenie podrzędne. Korzystne jednak są węgle o wysokiej zawartości węgla; natura po-

piołu powinna być tego rodzaju, aby możliwe było oddzielenie w znany sposób (np. opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 4 134 737).

Tego rodzaju sposoby zubożenia w popiół nie są jednak przedmiotem wynalazku. Aby zapewnić szeroką możliwość zastosowania niniejszego sposobu, wybrano sposób odpopielenia, według którego zawartość popiołu obniża się przez szczególnie intensywne chemiczne traktowanie kwasami i zasadami.

Inne sposoby odpopielania, które przewidują zubożenie w popiół w podobnych warunkach, powinny być dlatego również przydatne do wytwarzania ubogich w popiół węgla dla sposobu według wynalazku.

Przy zastosowaniu najczystszych węgla o zawartości popiołu poniżej 1% oddzielanie popiołu może być nawet zbędne.

Sposoby odpopielania dla węgla przewidują na ogół drastyczne reakcje chemiczne z zastosowaniem kwasów, zasad i środków utleniających, które mają wpływ na rozpuszczanie węgla; w szczególności przy obróbce utleniającej węgla akceptuje się na ogół znaczniejsze pogorszenie zdolności rozpuszczania w związkach aromatycznych (C. Kröger, Erdöl und Kohle, 9, 1956, 441).

Nieoczekiwanie okazało się jednak, że pomimo zastosowanych drastycznych warunków przy odpopieleniu i związanej z tym chemicznej modyfikacji węgla można otrzymać dobrą homogenizację z mieszaniną rozpuszczalników i tym samym wytwarzać wysokowartościowe spoiwa elektrod.

Przy wyborze zastosowanych do dezintegracji węgla składników rozpuszczalnikowych pożądana jest niska zawartość popiołu. To założenie jest spełnione w szczególności w przypadku olejów pirolitycznych z parowego rozszczepiania frakcji oleju mineralnego, destylatów z rafinacji smoły z węgla kamiennego i pozostałości olejów z opóźnionego koksowania a także wybranych paków smołowych z węgla kamiennego. Pozostałości z katalitycznego krakowania są jednak przy niskiej zawartości popiołu równie przydatne jako rozpuszczalnik uzupełniający.

Korzystnie w sposobie według wynalazku stosuje się jednak oleje pirolityczne z rozszczepiania parowego frakcji oleju mineralnego, ponieważ oleje te przy zastosowanych warunkach zewnętrznych sposobu według wynalazku mają silną skłonność do polimeryzacji, co jest korzystne dla osiągnięcia wysokiej pozostałości po koksowaniu.

Jako oleje ze smoły z węgla kamiennego stosuje się korzystnie destylaty z obróbki cieplnej/ciśnieniowej paku smołowego z węgla kamiennego o średniej temperaturze wrzenia powyżej 350°C albo porównywalne destylaty z obróbki destylacyjnej smoły z węgla kamiennego.

Tym samym dostępny jest prosty sposób wytwarzania spoiw do elektrod o wysokiej jakości, w której w szczególności można stosować szeroko dostępne surowce, węgiel i pozostałości pochodzące z oleju mineralnego jako główne składniki

Wytwarzanie lepiszcza według wynalazku wyjaśniono w przykładach I—III.

Jako porównanie służy konwencjonalne spoiwo

do elektrod o znanych dobrych właściwościach, które zostało wytworzone na bazie paku smołowego z węgla kamiennego (przykład porównawczy IV).

Przy tym QI oznacza część nierozpuszczalną w chinolinie, TI część nierozpuszczalną w toluenie.

Temperatury topnienia oznaczono metodą Krämer-Sarnow'a. Wszystkie dane ilościowe odnoszą się do części wagowych, tak samo wszystkie dane procentowe oznaczają procenty wagowe.

Przykład I. Wytwarzanie węgla zubożonego w popiół przeprowadzono w oparciu o opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 4 134 737. Zgodnie z tym 1 część wagową drobnocząstkowego węgla gazowo-płomiennego Westerholt (zawartość popiołu 7,8%, zawartość części lotnych w przeliczeniu na stan bezwodny i bezpopiołowy 38%) poddaje się obróbce z 4 częściami wagowymi 10% ługu sodowego w temperaturze 250°C w ciągu 3 godzin.

Przemyty produkt reakcji poddaje się dalszej obróbce za pomocą 2 części wagowych rozcieńczonego kwasu siarkowego (5%-go) w temperaturze 80°C i w czasie reakcji 30 minut.

Obróbkę końcową przeprowadza się za pomocą 1,5 części wagowych 18% kwasu azotowego w temperaturze 75°C i w czasie trwania reakcji 1 godziny.

Zawartość popiołu w węglu, poddanym obróbce według tych 3 różnych etapów procesu, wynosi 0,9%. Wydajność jest ilościowa.

W celu wytworzenia spoiwa do elektrod mieszaninę, złożoną z 30 części wagowych zubożonego w popiół węgla Westerholt, 30 części wagowych pozostałości pirolitycznej z parowego rozszczepiania ropy naftowej (początek temperatury wrzenia 220°C, 50% w temperaturze 360°C), 40 części wagowych destylatu pakowego z obróbki cieplnej/ciśnieniowej paku smołowego z węgla kamiennego (początek temperatury wrzenia 305°C, 50% w temperaturze 416°C, 80% w temperaturze 455°C), homogenizuje się w temperaturze 375°C i w czasie 2 godzin przy dobrym wymieszaniu.

Maksymalne ciśnienie reakcji wynosi 24·10⁵ Pa. Otrzymuje się po oddzieleniu 3% łatwoprzegrzających składników z 95%-wą wydajnością pakopodobny wartościowy materiał węglowy, który miesza się jednorodnie z 30% paku twardego z przeróbki paku normalnego — paku smołowego z węgla kamiennego (wytwarzanie por. opis patentowy St. Zjedn. Am. nr 2 985 577). Temperatura mięknięcia tego paku twardego wynosi 160°C (K.S.). Lepiszczce wytworzone w ten sposób jest scharakteryzowane przez dane przedstawione w tablicy.

Przykład II. 30 części wagowych odpopielonego węgla gazowo-płomiennego Westerholt poddaje się obróbce z 20 częściami wagowymi destylatu pakowego z obróbki cieplnej/ciśnieniowej paku smołowego z węgla kamiennego, 40 częściami wagowymi pozostałości pirolitycznej z rozszczepiania ropy naftowej, jak opisano w przykładzie I, i 10 częściami wagowymi pozostałości po krakowaniu, (Cat-Cracker) w temperaturze 400°C i w czasie reakcji 3 godzin. Maksymalnie ciśnienie reakcji wynosi 40·10⁵ Pa.

Jako produkt reakcji otrzymuje się po oddzieleniu 3% składników łatwoprzegrzających z wydajnością

95% wartościowy materiał węglowy o temperaturze mięknięcia 60°C (K.S.). Ten wartościowy materiał węglowy miesza się jednorodnie z 50 częściami wagowymi paku twardego, który pochodzi z destylacji pozostałości pirolitycznych, które otrzymuje się przy rozszczepianiu benzyny surowej. Temperatura mięknięcia tego paku twardego wynosi 135°C (K.S.).

Wytworzone w ten sposób lepiszcze jest scharakteryzowane przez dane przedstawione w tablicy.

Przykład III. Postępuje się jak w przykładzie I. Jako węgiel stosuje się węgiel gazowy o zawartości części lotnych 26,5 i zawartości popiołu 1,9%. Zubożenie w popiół przeprowadza się w sposób opisany w przykładzie I. Reszkowa zawartość popiołu w węglu wynosi 0,8%.

30 części wagowych zubożonego w popiół węgla gazowo-płomiennego poddaje się reakcji z 40 częściami wagowymi destylatu pakowego z obróbki cieplnej/ciśnieniowej paku smołowego z węgla kamiennego i 30 częściami wagowymi oleju pirolitycznego z rozszczepiania parowego benzyny surowej w temperaturze 400°C i w czasie reakcji 2 godzin przy dobrym wymieszaniu. Maksymalne ciśnienie reakcji wynosi $18 \cdot 10^5$ Pa.

Otrzymuje się z wydajnością 97%-wą pakopodobny wartościowy materiał węglowy o temperaturze mięknięcia 80°C (K.S.).

Ten wartościowy materiał węglowy oddziela się

od składników łatwoprzających (3%) i miesza jednorodnie z 30% paku twardego o temperaturze mięknięcia 135°C (K.S.) z destylacyjnej przeróbki oleju pirolitycznego.

Wytworzone w ten sposób lepiszcze jest scharakteryzowane przez dane przedstawione w tablicy.

Przykład IV (przykład porównawczy). Dla porównania przedstawiono w tablicy konwencjonalne spoiwo elektrod na bazie paku smołowego z węgla kamiennego.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania lepiszcza do elektrod, **znamienny tym**, że 5—40 części wagowych surowca zawierającego węgiel o zawartości popiołu poniżej 1% wagowego miesza się z 20—80 częściami wagowymi pochodzenia węglowego i 15—50 częściami wagowymi pochodzącego z oleju mineralnego, wysokoprężnego rozpuszczalnika aromatycznego w ilości łącznie do 100 części wagowych, tę mieszaninę poddaje się obróbce w temperaturze 300—420°C przy czasie trwania reakcji 1—4 godzin pod ciśnieniem reakcji do $5 \cdot 10^5$ Pa i otrzymany aromatyczny wartościowy materiał węglowy ewentualnie uwolniony od składników łatwoprzających miesza się jednorodnie z 30—50 częściami wagowymi paku twardego pochodzącego z oleju mineralnego albo z węgla.

Tablica
Charakterystyka spoiwa elektrod

Składniki surowca	Właściwości produktu				
	Pozostałość po kobsonowaniu (według Conradson'a)	Temperatura mięknięcia (K.S.) °C	Zawartość popiołu %	QI %	TI %
Przykład I: wartościowy materiał węglowy z 30 części wagowych węgla Westerholt, 30 części wagowych pozostałości z pirolizy, 40 części wagowych destylatu pakowego i 30 części wagowych paku twardego	51	90	0,28	13	38
Przykład II: wartościowy materiał węglowy z 30 części węgla Westerholt, 20 części wagowych destylatu pakowego, 40 części wagowych pozostałości z pirolizy, 10 części wagowych Cat-Cracker 50 części wagowych paku twardego	54	93	0,29	10	32
Przykład III: wartościowy materiał węgla z 30 części wagowych węgla gazowego, 40 części wagowych destylatu pakowego, 30 części wagowych oleju pirolitycznego i 30 części wagowych paku twardego	54	92	0,26	14,5	35
Przykład IV: (porównawczy): konwencjonalne spoiwo elektrod z paku smołowego z węgla kamiennego	54	90	0,27	13	35

QI = część nierozpuszczalna w chinolinie

TI = część nierozpuszczalna w toluenie