



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **262 334 A3**

4(51) C 10 B 55/00
C 10 G 49/04

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 10 B / 293 179 8	(22)	31.07.86	(45)	30.11.88
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Sachse, Jürgen, Dipl.-Ing.; Nette, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Bindernagel, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Helbig, Ralf, Dr. Dipl.-Chem.; Homann, Dieter, Dr. Dipl.-Ök.; Eichstaedt, Hans-Heiner, Dipl.-Ing.-Ök.; Wallach, Dagobert, Dipl.-Chem.; Bach, Grete, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Anders, Klaus, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Schmiers, Helmut, Doz. Dr. Dipl.-Chem.; Teubel, Johannes, Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Rappell, Peter, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Nadelkoks				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Nadelkoks, der sich zur Erzeugung von Elektrostahl-Graphitelektroden eignet unter Verwendung von Rückstandsölen, die im Ergebnis einer gezielten hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumgasölen und der anschließenden Pyrolyse des bei der Trennung der Reaktionsprodukte anfallenden Destillationsrückstandes erhalten werden. Diese können sowohl allein oder aber im Gemisch mit anderen Pyrolyserückstandsölen eingesetzt werden, wenn die Mischungen eine Aromatizität von mindestens 0,6 aufweisen.

ISSN 0433-6451

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Nadelkoks unter Verwendung von Rückstandsölen, die im Ergebnis einer hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumgasöl und der anschließenden Pyrolyse der dabei anfallenden Destillationsrückstände entweder als solche oder im Gemisch mit Rückstandsölen aus der Verarbeitung anderer Pyrolyseeinsatzprodukte verkocht werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Vakuumgasöle einer hydrokatalytischen Behandlung bei Wasserstoffpartialdrücken zwischen 10 und 30 MPa, bei Temperaturen zwischen 650 und 760 K, bei Katalysatorbelastungen zwischen 0,5 und 3 v/v · h an einem Hydrocrackkatalysator, dessen wirksame Komponenten Ni- und Mo-Verbindungen auf Alumosilikat sind, unterzogen wird, daß von dem entstandenen Reaktionsgemisch im Destillationsrückstand, oberhalb 590 K bei Normaldruck siedend, mit einem BMCI-Wert zwischen 15 und 28 abgetrennt wird, daß dieser Destillationsrückstand einer Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 1073 bis 1173 K und Verweilzeiten zwischen 0,1 und 0,75 s unterzogen und nachfolgend von diesem Reaktionsgemisch ein Rückstandsöl, oberhalb 513 K bei Normaldruck siedend, mit einer Aromatizität über 0,8 abgetrennt wird und daß dieses Rückstandsöl allein oder im Gemisch mit anderen Pyrolyseölen und/oder schweren Kondensaten aus der Verkokung einer Verkokung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß zur Verkokung Gemische aus Pyrolyseölen unterschiedlicher Herkunft eingesetzt werden, deren Anteil an Pyrolyseöl, das über die Stufen der hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumdestillat und der anschließenden Pyrolyse des dabei entstandenen Destillationsrückstandes gewonnen wurde, mindestens 30 % beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die zur Verarbeitung gelangenden Mischungen aus Pyrolyseölen unterschiedlicher Herkunft stets eine Aromatizität von 0,6 oder darüber besitzen.
4. Verfahren nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Rückstandsfraktion der Pyrolyse mit schwerem Kondensat aus der Verkokung selbst im Verhältnis von 10:1 bis 3:1 gemischt wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die hydrokatalytische Behandlung an einem Katalysator erfolgt, der einen Ni-Gehalt von 1,5 bis 4 Ma.-%, einen Mo-Gehalt von 12 bis 17 Ma.-% und einen Si-Gehalt im Trägermaterial angegeben als SiO₂ von 15 bis 25 Ma.-% aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Nadelkoks, aus dem Graphitelektroden insbesondere für Elektrostahlöfen hergestellt werden können. Der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnene Koks zeichnet sich durch einen niedrigen Schwefelgehalt, hohe spezifische Dichte und einen geringen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aus.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Herstellung von Graphitelektroden mit niedrigem linearem Wärmeausdehnungskoeffizienten, hoher elektrischer und thermischer Leitfähigkeit sowie guter mechanischer Festigkeit ist der Einsatz von Koksen mit bestimmten Qualitätsmerkmalen. Diese Koks müssen eine hohe Dichte ($> 2,0 \text{ g/cm}^3$) und einen niedrigen Schwefelgehalt haben, sie dürfen nur geringe Metallspuren enthalten, und sie müssen gut graphitierbar sein. Sie weisen in der Regel eine nadelförmige Struktur auf und sind hoch anisotrop.

Die für die Herstellung von solchen Koksen bisher verwendeten Einsatzprodukte sind sorgfältig ausgewählte hocharomatische Rückstände aus katalytischen und thermischen Crackverfahren. In der Regel enthalten diese Einsatzprodukte jedoch Bestandteile, welche während des Verkokens die Bildung hochwertiger Nadelkokse erschweren.

Deshalb ist es erforderlich, die Einsatzprodukte vor der eigentlichen Verkokung einer Vorbehandlung zu unterziehen, wie es z. B. in der US-PS 2775549 beschrieben ist. Das gilt auch für Rückstandsfraktionen aus der Benzinpyrolyse, den sogenannten Pyrolyseölen bzw. -teeren (vgl. z. B. US-PS 3326796, US-PS 3451921, DE-OS 2129281 und DE-OS 2150376).

In der GB-PS 1 285497 wird die Herstellung von Nadelkoks aus einem Pyrolyseteer mit besonders hohem Aromatengehalt beschrieben. Die aufgeführten Vorteile sind jedoch mit dem Nachteil verbunden, daß das bei der Benzinpyrolyse gewonnene Pyrolyseöl zum Zwecke der Erhöhung des Aromatengehaltes einer weiteren thermischen Behandlung bei etwa 1260 K unterzogen werden muß.

Auf die Bedeutung hoher Aromatengehalte für die Herstellung qualitativ hochwertiger Kokse weist auch die Tatsache hin, daß in DE-OS 2626622 erdölstämmige Produkte zur Herstellung von Premiumkoks eingesetzt werden, deren BMCI-Wert zwischen 95 und 130 liegen soll. Das wird nach dem beschriebenen Verfahren dadurch erreicht, daß man Mischungen aus Produkten unterschiedlicher Herkunft bzw. Zusammensetzung herstellt, deren BMCI in dem geforderten Wertebereich liegt. In der vorgenannten Patentschrift wird somit eine Methode offenbart, die dem BMCI-Wert als qualitätskennzeichnendes Merkmal für Einsatzprodukte beschreibt, aus denen man Premiumkoks erzeugen will und es wird mitgeteilt, daß für die Erzeugung von Premiumkoks mit einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von $5 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ ein BMCI-Wert zwischen 95 und 130 erforderlich ist. Da jedoch andererseits nach DE-OS 2317394 aus einem Benzinpyrolyseer mit einem BMCI von 28 auch ein Nadelkoks mit dem gleichen Wärmeausdehnungskoeffizienten herstellbar sein soll, kann der BMCI kein hinreichendes Kriterium für die Auswahl von Einsatzprodukten zur Herstellung von Premium- oder Nadelkoksen sein.

Diese Feststellung läßt sich auch durch eine Gegenüberstellung belegen, nach der Modellsubstanzen wie Biphenyl oder Methylnaphthaline zwar hohe BMCI-Werte (103 bzw. 121,9) besitzen, aber nur minderwertige Kokse liefern. Entscheidend für die Herstellung von Elektrostrahlgraphitelektroden bleiben damit der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient und der Schwefelgehalt des Kokses selbst, dessen Qualität sich nicht ohne weiteres durch Kennziffern voraussagen läßt, die das zur Verkokung gelangende Produkt charakterisieren. Somit ist die Herstellung hochwertiger Nadelkokse an aufwendige Vorbehandlungsverfahren der zur Kokserzeugung zu verwendenden Einsatzprodukte geknüpft, die in jedem Fall den spezifischen Eigenschaften dieser Produkte Rechnung tragen müssen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von hochwertigen, zur Erzeugung von Elektrostrahl-Graphitelektroden geeigneten Nadelkoksen unter Verwendung von Rückstandsölen, die im Ergebnis einer gezielten hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumgasölen und deren anschließender Pyrolyse zu niederen Olefinen gewonnen werden.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Nadelkoksen für die Erzeugung von Elektrostrahl-Graphitelektroden unter Verwendung von Rückstandsölen zu entwickeln, die im Ergebnis einer gezielten hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumgasölen und der anschließenden Pyrolyse der dabei anfallenden Destillationsrückstände ($> 513 \text{ K}$) gewonnen und entweder als solche oder im Gemisch mit Rückstandsölen aus der Verarbeitung anderer Pyrolyseeinsatzprodukte verkocht werden.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von hochwertigem Nadelkoks unter Verwendung von Rückstandsölen, die im Ergebnis einer hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumgasöl und der anschließenden Pyrolyse der dabei anfallenden Destillationsrückstände entweder als solche oder im Gemisch mit Rückstandsölen aus der Verarbeitung anderer Pyrolyseeinsatzprodukte verkocht werden, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Vakuumgasöle einer hydrokatalytischen Behandlung bei Wasserstoffpartialdrücken zwischen 10 und 30 MPa bei Temperaturen zwischen 650 und 760 K, bei Katalysatorbelastungen zwischen 0,5 und 3 v/v · h an einem Hydrocrackkatalysator, dessen wirksame Komponenten Ni- und Mo-Verbindungen auf Aluminosilikat sind, unterzogen wird, daß von dem entstandenen Reaktionsgemisch ein Destillationsrückstand, oberhalb 590 K bei Normaldruck siedend, mit einem BMCI-Wert zwischen 15 und 28 abgetrennt wird, daß dieser Destillationsrückstand einer Pyrolyse bei Temperaturen zwischen 1073 und 1173 K und Verweilzeiten zwischen 0,1 und 0,75 s unterzogen und nachfolgend von diesem Reaktionsgemisch ein Rückstandsöl, oberhalb 513 K bei Normaldruck siedend, mit einer Aromatizität über 0,8 abgetrennt wird und daß dieses Rückstandsöl allein oder im Gemisch mit anderen Pyrolyseölen und/oder schweren Kondensaten aus der Verkokung einer Verkokung unterzogen wird.

Die erfindungsgemäß durchzuführende hydrokatalytische Behandlung erfolgt an einem Katalysator, der einen Ni-Gehalt von 1,5 bis 4 Ma.-%, einen Mo-Gehalt von 12 bis 17 Ma.-% und einen Si-Gehalt am Trägermaterial, angegeben als SiO_2 , von 15 bis 25 Ma.-% aufweist.

Eine technisch-ökonomisch besonders günstige Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht in der gemeinsamen Verarbeitung der auf die beschriebene Weise aus Vakuumdestillaten gewonnenen und der aus der Pyrolyse von hydrokatalytisch partiell entaromatisierten atmosphärischen Gasölen bzw. leichten Vakuumdestillaten und von aus Benzinfraktionen stammenden oberhalb 513 K siedenden Rückstandsfraktionen, wenn die Aromatizität (BRAUN und LADNER, Fuel 39 [1960] 79) der Mischung mindestens 0,6 beträgt. Sie beruht auf der überraschenden Feststellung, daß Rückstandsöle aus der Pyrolyse von oberhalb 590 K siedenden und auf die beschriebene Weise durch hydrokatalytische Behandlung von Vakuumdestillaten erhaltenen Destillationsrückständen strukturell offenbar so zusammengesetzt sind, daß nicht nur ihre Verarbeitung in reiner Form zu qualitativ hochwertigen Nadelkoksen führt, sondern daß die dem Produkt innewohnenden strukturell bedingten reaktiven Besonderheiten sich offenbar auch auf die Verbesserung von Gemischen mit ansonsten nur nach speziellen Vorbehandlungsverfahren verwertbaren Pyrolyseölen vorteilhaft auswirkt.

Die auf diese Weise dem erfindungsgemäßen Verfahren innewohnende Flexibilität bezüglich der Verarbeitung von Pyrolyserückstandsölen unterschiedlicher Herkunft erlaubt eine Reduzierung des Einsatzes von Pyrolyseölen aus Destillationsrückständen, die durch hydrokatalytische Behandlung von Vakuumdestillaten hergestellt werden müssen, auf Anteile von mindestens 30%.

Es ist ein Vorzug des erfindungsgemäßen Verfahrens, daß es die Herstellung von Koksen mit hochanisotroper Struktur, spezifischen Dichten des kalzinierten Kokses zwischen 2,14 und 2,18 g/cm³ und linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der graphitierten Formkörper von $1 \text{ bis } 6 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ mit gleichzeitig geringen Schwefelgehalten zwischen 0,07 und 0,2 Ma.-% ohne Anwendung der sonst üblichen Vorbehandlungsverfahren ermöglicht.

Ein wichtiges Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht schließlich darin, daß die in erster Linie erforderlichen Eigenschaften des Pyrolyseöls, das auf die beschriebene Verbesserung von Vakuumdestillaten zurückgeht, wie z. B. die Aromatizität, sowohl durch die Prozeßbedingungen in der Stufe der hydrokatalytischen Behandlung von Vakuumdestillaten als auch der Pyrolyse der auf diese Weise hergestellten Destillationsrückstände in der Weise beeinflusst werden können, daß nicht nur aus dem Pyrolyserückstand, der auf Basis von Vakuumdestillat gewonnen wurde, sondern auch aus den entsprechenden Pyrolyseölgemischen qualitativ hochwertige Nadelkokse erhalten werden.

Eine weitere Ausführungsvariante des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Rückstandsfraction der Pyrolyse mit schwerem Kondensat aus der Verkockung selbst im Verhältnis von 10:1 bis 3:1 gemischt wird.

Ausführungsbeispiele

In Tabelle 1 sind Kennzahlen für ausgewählte Fraktionen wiedergegeben, wie sie für die erfindungsgemäße Erzeugung von hochwertigem Nadelkoks eingesetzt werden. Auf diesen Fraktionen basieren die Angaben in den Ausführungsbeispielen.

Tabelle 1

Kennziffern	Rückstandsöle ^{a)}					
	A	B	C 1	C 2	C 3	D
Dichte (kgm ⁻³) (bei 333 K)	1 015	1 070	1 100	1 115	1 132	1 052
Aromatizität	0,45	0,70	0,85	0,92 ^{b)}	0,95 ^{c)}	0,60
Koks Ma.-% (Konradson)	10,7	17,4	24,0	25,8	27,1	16,8
n-Hexan-Unlös- liches Ma.-%	10,3	15,2	26,1	27,9	28,7	16,9
Schwefel Ma.-%	0,1	0,03	0,05	0,06	0,04	0,07

- a) A: Pyrolyseöl (> 510 K) aus Benzin
 B: Pyrolyseöl (> 510 K) aus hydrokatalytisch behandeltem Gasöl (500–740 K)
 C 1: Pyrolyseöl (> 510 K) aus hydrokatalytisch behandeltem Vakuumgasöl; BMCI = 19
 C 2: Pyrolyseöl (> 515 K) aus hydrokatalytisch behandeltem Vakuumgasöl; BMCI = 25
 C 3: Pyrolyseöl (> 510 K) aus hydrokatalytisch behandeltem Vakuumgasöl; BMCI = 17
 D: Pyrolyseöl (> 510 K) aus 45 % A, 20 % B und 35 % C 1
 b) geringerer Konversionsgrad in der Stufe der hydrokatalytischen Behandlung gegenüber C 1
 c) höhere Spaltschärfe bei der Pyrolyse gegenüber C 1

Beispiel 1

Je 500 g der Rückstandsöle A, B, C 1, C 2, C 3 und D (vergl. Tab. 1) wurden unter vergleichbaren Bedingungen verzögert verkockt. Die dabei erhaltenen Koksasbeuten sowie die nach dem Calcinieren erhaltenen Kennziffern der Koks sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 2

Einsatzprodukt in den Koker	A	B	C 1	C 2	C 3	D
Koksasbeute Ma.-%	32	37	44	46	48	38
Schwefel Ma.-%	0,08	0,02	0,03	0,03	0,02	0,05
reale Dichte gcm ⁻³	2,68	2,13	2,17	2,18	2,18	2,15
thermischer Volumen- ausdehnungskoeffizient eines Preßlings nach der Graphitierung (K ⁻¹)	1 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁷	5 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷	4 · 10 ⁻⁷

Beispiel 2

Je 500 g einer Mischung aus
 E 1: 55 % A, 5 % B und 40 % C 1
 E 2: 50 % A, 15 % B und 35 % C 1
 E 3: 50 % A, 15 % B und 35 % C 2
 E 4: 55 % A, 10 % B und 35 % C 3

wurden entsprechend Beispiel 1 verzögert verkockt. Die dabei erhaltenen Koksasbeuten und die charakteristischen Daten der calcinierten Koksproben enthalten Tabelle 3.

Tabelle 3

Einsatzprodukt in den Koker	E 1	E 2	E 3	E 4
Koksausbeute Ma.-%	37	36	39	39
Schwefel Ma.-%	0,05	0,05	0,06	0,05
reale Dichte gcm^{-3}	2,16	2,15	2,15	2,16
thermischer Volumen- ausdehnungskoeffizient eines Preßlings nach der Graphitierung (K^{-1})	$5 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$

Beispiel 3

Das in Tabelle 1 charakterisierte Pyrolyseöl C 1 wird im Verhältnis 3:1 mit Anteilen des bei der verzögerten Verkokung entstandenen Kokerkondensates (das durch Teilkondensation der den Koker verlassenden Dämpfe mit Wasser gewonnen wurde und eine Aromatizität von 0,17 aufwies) gemischt, so daß die Mischung einer Aromatizität von 0,7 aufwies. Die verzögerte Verkokung dieses Gemisches lieferte Koksausbeuten von 38%. Die Kennziffern des calcinierten Kokes betrugen: Schwefelgehalt 0,02 Ma.-%, reale Dichte 2,18 (gcm^{-3}), thermischer Volumenausdehnungskoeffizient eines Preßlings nach der Graphitierung $6 \cdot 10^{-7} \text{K}^{-1}$.