



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6461

(11)

0153 489

Int.Cl.³

3(51) C 10 B 55/00

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 10 B/ 219 656 (22) 14.03.80 (45) 13.01.82

- (71) VEB "OTTO GROTEWOHL" BOEHLEN, 7202 BOEHLEN,;DD;
(72) SCHMIERS, HELMUT,DR., RER.NAT. DIPL.-CHEM.; GOEHLER, WOLFGANG, DR. DIPL.-ING.;
HAENSEROTH, GUNTER,DIPL.-ING.;ROEDER, HANS,DR., RER.NAT. DIPL.-CHEM.;DD;
(73) siehe (72)
(74) REINER SCHULZ, VEB OTTO GROTEWOHL BOEHLEN, GR. SCHUTZRECHTE UND LIZENZEN, 7202
BOEHLEN
-

(54) VERFAHREN ZUR VERKOKUNG VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN NACH DEM
DELAYED-COKING-PRINZIP

(57)Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verkokung von relativ niedrigsiedenden und niedermolekularen Kohlenwasserstoffgemischen nach dem Delayed-Coking-Prinzip. Dabei werden die in der Reaktionszone der Kokstrommel entstehenden dampf- und gasfoermigen Produkte, in der oberen Zone der Kokstrommel und vor Eintritt in die Daempfeleitung mittels Kuehlflaechen oder durch Einspruehung geeigneter Fluessigkeiten um 10 - 100 K,vorzugsweise um 20 - 60 K, gegenueber der Reaktionszone abgekuehlt. Durch die Einstellung dieser Temperaturdifferenz wird die Ausbeute an Koks erhoehrt, die Koksqualitaet verbessert und der Waermehaushalt der Verkokungsanlage kann besser reguliert werden.

-1- 219656

Verfahren zur Verkokung von Kohlenwasserstoffgemischen
nach dem Delayed-Coking-Prinzip

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verkokung von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen nach dem Delayed-Coking-Prinzip. Es dient zur Herstellung von Elektrodenkoks, der u. a. als Rohstoff für die Erzeugung von Söderbergmassen, Kohle- und Graphitelektroden geeignet ist.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bekanntlich wird nach dem Delayed-Coking-Verfahren das Einsatzprodukt auf eine Temperatur von ca. 775 K aufgeheizt und gelangt anschließend in die Kokstrommel. Das Aufheizen erfolgt vorzugsweise in einem Röhrenofen, in dem Drücke bis zu 10 MPa, vorzugsweise 3 - 4 MPa, herrschen. Beim Eintritt in die Kokstrommel wird das Produkt auf 0,1 - 1 MPa, vorzugsweise 0,3 - 0,5 MPa, entspannt. Durch das Entspannen verdampfen ein Teil des Einsatzproduktes und die entstandenen Spaltprodukte, wodurch die Temperatur im anderen Teil

der Kokstrommel bis ca. 60 K gegenüber der Vorheizeraus-
trittstemperatur abfällt. Die Zone des Temperaturabfalls
erstreckt sich über 1 - 2 m, die sich mit fortschreitender
Füllung der Kokstrommel nach oben verlagert. Die in der Re-
aktionszone entbundenen Dämpfe und Spaltgase kühlen sich
wegen der Wärmeverluste durch Abstrahlung auf ihrem Weg zum
Kokstrommelaustritt in Abhängigkeit von den apparativen Ge-
gebenheiten bis zu weiteren 10 K ab. Die aus der Kokstrom-
mel austretenden gas- und dampfförmigen Reaktionsprodukte
werden in einer nachgeschalteten Kolonne fraktioniert. Die
hochsiedenden Destillatanteile, die im Sumpf der Kolonne
anfallen und noch koksbildende Komponenten enthalten, wer-
den gemeinsam mit dem Einsatzprodukt im Röhrenofen aufge-
heizt und somit wiederholt den Verkokungsbedingungen unter-
worfen.

Bekannt ist die Anwendung des Delayed-Coking-Prinzips zur
Verkokung hocheiedender Kohlenwasserstoffgemische, die bei
der Destillation von Erdölen und Teeren als Rückstandsöle
anfallen, mit dem Ziel, die Rückstandsöle bewußt auf Koks
zu kracken, um den disponiblen Wasserstoff dieser Öle einer
maximalen Bildung von leichten Destillaten zuzuführen.
Durch die Verkokung von geeigneten und ausgewählten Rück-
standsölen nach dem Delayed-Coking-Prinzip kann ein Koks
hergestellt werden, der für die Elektroden- und Kohlen-
stoffwerkstoffherzeugung geeignet ist. Der steigende Bedarf
der Elektrodenhersteller an Elektrodenkoks führte einer-
seits zur Verknappung geeigneter Rückstandsöle und anderer-
seits zu Vorschlägen, ungeeignete Rückstandsöle durch eine
besondere Vorbehandlung für die Elektrodenkoksherstellung
nach dem Delayed-Coking-Prinzip aufzubereiten.

Es ist weiter bekannt, daß zur Erweiterung der Rohstoffpalette für die Erzeugung von Elektrodenkoks und insbesondere für die Verbesserung der Koksstruktur in zunehmendem Maße relativ niedrigsiedende Kohlenwasserstoffgemische der Verkokung unterworfen werden. Diese Kohlenwasserstoffgemische können primären Verarbeitungsprozessen (z. B. Fraktionen der Rohöldestillation, Braunkohlenteere) oder sekundären Verarbeitungsprozessen (z. B. Fraktionen oder Rückstände des katalytischen und thermischen Krackens, Pyrolyseflüssigkeiten, Gasölfraktionen des Delayed-Coking-Prozesses, von hochmolekularen Verbindungen befreite Steinkohlenteere oder -peche) entstammen.

Für diese Kohlenwasserstoffgemische ist charakteristisch, daß sie bei der angewandten Verkokungstemperatur zu mehr als 50 % überdestillieren würden und einen Siedeendpunkt von vorzugsweise 825 K aufweisen. Der Conradson-Kokswert liegt gewöhnlich unter 10 %. Als Folge dieser Eigenschaften entzieht sich ein beträchtlicher Teil der potentiellen Koks bildner der Umsetzung zu Koks unter üblichen Delayed-Coking-Bedingungen durch Verdampfung und erscheint im Kokerdestillat.

Die bekannten Vorschläge zur Umgehung dieser Erscheinung weisen eine Reihe von Nachteilen auf, die im wesentlichen einen zusätzlichen Verfahrensschritt zur Vorbehandlung dieser Kohlenwasserstoffgemische vor ihrem Einsatz in den Delayed-Coking-Prozeß und/oder erhöhte apparative und technologische Aufwendungen für den Delayed-Coking-Prozeß selbst beinhalten.

So ist bekannt, daß die Koksausbeute bei Einsatz von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen durch eine

thermische Vorkondensation, mit oder ohne katalytisch wirkende ~~Zusätze~~, erhöht werden kann. Das erfordert jedoch einen zusätzlichen Verfahrensschritt.

Weiter ist bekannt, daß bei Einsatz von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen mit hohen Rückführraten hochsiedender Kokerdestillatanteile zum Einsatzprodukt gearbeitet wird, um eine vertretbare Koksausbeute zu erhalten. Hierdurch wird sowohl der Durchsatz für das Frischprodukt entscheidend eingeschränkt, als auch der spezifische Energiebedarf durch das wiederholte Aufheizen stark erhöht.

Bekannt ist weiterhin die Möglichkeit, die Kreislaufmenge hochsiedender Destillatanteile bei Einsatz relativ niedrigsiedender Kohlenwasserstoffgemische mit einem Siedeendpunkt von ca. 825 K im Delayed-Koker durch den Betrieb der Kokstrommel unter höherem Druck auf vertretbarer Höhe zu halten.

Es ist weiterhin bekannt, daß Betriebsstörungen in Delayed-Coking-Anlagen bei Einsatz von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen durch Koksablagerungen in den Verbindungsleitungen zur Fraktionierkolonne und in der Kolonne selbst auftreten. Diese Erscheinung tritt besonders bei der Verkokung von Pyrolyseflüssigkeiten auf und macht die Zwischenschaltung eines Heißabscheiders zwischen den Kokstrommeln und der Kolonne als verteuernde Maßnahme notwendig.

Schließlich ist bekannt, daß bei Einsatz von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen, insbesondere solchen mit hohen Gehalten an mehrkernigen Aromaten und poly-

merisationsfähigen Verbindungen, eine Beherrschung des Wärmehaushalts der Kokstrommel durch eine exotherme Wärmetönung erschwert wird. Hierdurch wurden oft Bemühungen zur Durchführung des Delayed-Coking-Prozesses von derartigen Einsatzmaterialien aufgegeben.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, das Verfahren zur Verkokung von Kohlenwasserstoffgemischen nach dem Delayed-Coking-Prinzip so zu verändern, daß die obengenannten Nachteile beseitigt, der Wärmehaushalt reguliert und die Ausbeute an hochwertigem Elektrodenkoks und an Kraftstoffkomponenten wesentlich gesteigert werden kann.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, den Verkokungsprozeß nach dem Delayed-Coking-Prinzip bei Einsatz von relativ niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen so zu gestalten, daß innerhalb der Kokstrommeln nahezu alle potentiellen Koksbildner des eingesetzten Kohlenwasserstoffgemisches in einem Durchgang der Koksbildung zugeführt werden.

Bei systematischen Versuchen in einer nach dem Delayed-Coking-Prinzip arbeitenden Verkokungsanlage wurde überraschenderweise gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, indem die dampf- und gasförmigen Verkokungsprodukte in der oberen Zone der Kokstrommel und vor Eintritt in die Abgangsleitung auf eine Temperatur abgekühlt werden, die 10 bis 100 K, vorzugsweise 20 bis 60 K, unterhalb der Temperatur liegt, mit der diese Produkte aus der Reaktionszone entweichen.

Es wurde festgestellt, daß mit steigendem Temperaturgradienten zwischen dem Destillataustritt und der Reaktionszone bei konstanten übrigen Verfahrensparametern (Temperatur der Reaktionszone, Druck, Durchsatzgeschwindigkeit) sich der Umsetzungsgrad der potentiellen Koksbildner erhöht und die Koksausbeute bei Verringerung der flüssigen Verkokungsprodukte steigt. Letzteres erfolgt vorwiegend durch Verringerung der schweren, oberhalb 673 K siedenden Komponenten des Kokerdestillats.

Weiterhin wurde überraschend gefunden, daß mit steigendem Temperaturgradienten eine Verbesserung der Koksstruktur, eine Erhöhung der mechanischen Festigkeit und der Dichte (nach Kalzinierung bei 1573 K) sowie eine Erniedrigung des Flüchtigengehaltes und der Porosität eintritt.

Bei der bisher bekannten und allgemein angewandten Betriebsweise der Kokstrommeln in Delayed-Coking-Anlagen ist die Temperaturverteilung im Dampfraum oberhalb der Reaktionszone als homogen anzusehen, wenn man Wärmeverluste als vernachlässigbar klein annehmen kann. Die dampf- und gasförmigen Verkokungsprodukte treten aus der Kokstrommel fast mit der gleichen Temperatur aus, mit der sie aus der Reaktionszone entbunden werden. Ebenso ist die Zusammensetzung der kondensierbaren Dämpfe am Kokstrommelaustritt und beim Verlassen der Reaktionszone identisch. Die aufgefundenen Wirkungen des Temperaturgradienten beruhen auf einer Veränderung der Zusammensetzung der kondensierbaren Dämpfe am Kokstrommelaustritt gegenüber ihrer Zusammensetzung beim Verlassen der Reaktionszone durch eine partielle Auskondensation der hochsiedenden Komponenten gemäß den Partialdruckverhältnissen. Hierdurch gelangen die auskondensierten Anteile unmittelbar in die Reaktionszone zurück und beteiligen sich

dort erneut an den Umsetzungen, während die Zusammensetzung der Dämpfe am Kokstrommelaustritt in dem Maße nach leichteren Komponenten hin verschoben wird, wie der Temperaturgradient durch Wärmeentzug aus den Dämpfen erhöht wird.

Die Abkühlung der dampf- und gasförmigen Verkokungsprodukte in der oberen Zone der Kokstrommel vor ihrem Eintritt in die Abgangsleitung kann durch indirekte oder direkte Kühlung erfolgen. Eine indirekte Kühlung kann durch Wärmeaustausch an Kühlflächen erfolgen, indem beispielsweise die Kokstrommel durch eine mit Kühlschlangen versehenen Aufsatz verlängert wird. Bevorzugt anwenden wird man jedoch die direkte Kühlung durch Einsprühen einer total oder partiell verdampfenden Flüssigkeit durch einen Düsenkranz, dessen Austrittsöffnungen sich unterhalb der Abgangsleitung für die dampf- und gasförmigen Verkokungsprodukte in der Kokstrommel befinden. Der gewünschte Temperaturgradient kann durch die Art und Menge der eingesprühten Flüssigkeit eingestellt werden. Als eine solche Flüssigkeit wird zweckmäßigerweise eine Fraktion des Kokerdestillats oder ein Teil des zur Verkokung gelangenden Einsatzproduktes verwendet.

Zusammengefaßt kann gesagt werden, daß das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber bekannten Verfahren eine Reihe von Vorteilen aufweist. Durch die Dephlegmation der Produktdämpfe im oberen Teil der Kokstrommel wird erreicht, daß sich die potentiellen Koksbildner des Koksrohstoffs in der Reaktionszone vollständiger umsetzen. Zur Erzielung einer maximal möglichen Koksausbeute aus einem gegebenen Koksrohstoff kann auf die sonst notwendige Anwendung von Arbeitsdrücken, die über die übliche Grenze von 0,6 - 0,7 MPa hin-

ausgehen müßten, verzichtet und damit eine Verteuerung der Anlage umgangen werden. Die sonst notwendige Rückführung schwerer Kokerkondensatanteile kann stark eingeschränkt werden bzw. ganz entfallen. Damit erhöht sich die Durchsatzkapazität der Anlage für das Frischprodukt im Vergleich zu bisherigen Verfahren.

Ein weiterer Vorteil ist die deutliche Verbesserung der Koksqualität. Der Koks wird mit verringerter Porosität, erhöhter mechanischer Festigkeit, verringertem Flüchtigengehalt und verbesserter Struktur gegenüber der üblichen Verfahrensweise erhalten.

Ein weiterer Vorteil ist die Regulierung des Wärmehaushalts der Kokstrommeln durch die Wahl des Temperaturgradienten. Dieser Vorteil kommt besonders bei der Verkokung jener Koksrohstoffe zur Geltung, die unter den bekannten Delayed-Coking-Bedingungen mit exothermer Wärmetönung verkokten. Infolge zusätzlicher Spaltreaktionen, die die unter der Wirkung des Temperaturgradienten partiell auskondensierten und in die Reaktionszone zurückkehrenden Anteile der Dämpfe erleiden, verschiebt sich die Wärmetönung in das endotherme Gebiet. Die Größe des endothermen Betrages hängt vom Koksrohstoff ab und kann vom Temperaturgradienten in weiten Grenzen beeinflußt werden. Hierdurch erlaubt das erfindungsgemäße Verfahren den Einsatz solcher Koksrohstoffe, deren Verkokung nach den üblichen Delayed-Coking-Bedingungen wegen der exothermen Wärmetönung der Verkokungsreaktion schwer zu beherrschen ist.

Schließlich treten noch Vorteile durch Verminderung von Betriebsstörungen auf. Es findet praktisch keine Koksablage-

rung in der Verbindungsleitung zur Fraktionierkolonne und in der Kolonne selbst statt. Damit kann auf den Heißabscheider, der nach ~~dem~~ bisherigen Verfahren zum Schutz der Fraktionierkolonne zwischen den Kokstrommeln und der Kolonne geschaltet wird, verzichtet und eine weitere Vereinfachung der Ausrüstung von neuen Anlagen erreicht werden.

Ausführungsbeispiel

Die erfindungsgemäße Lösung wird nachstehend am Beispiel der Verkokung eines technischen Kohlenwasserstoffgemischs mit den Kenndaten lt. Tabelle 1 in einer kleintechnischen Verkokungsanlage demonstriert.

Jeweils 25 kg des technischen Kohlenwasserstoffgemischs mit den Kenndaten nach Tabelle 1 wurden auf Temperaturen von 775 - 815 K aufgeheizt und in eine 10 Liter große Kokstrommel gefüllt.

Die folgenden Verfahrensparameter wurden bei allen Versuchen konstant gehalten und betragen:

Temperatur der Reaktionszone (Kokstrommelinnentemperatur)	723 K
Druck in der Kokstrommel	0,49 MPa
Durchsatzgeschwindigkeit des Einsatz- produktes	1,20 kg/h

Der Wärmeentzug und damit der jeweilige Temperaturgradient wurde durch Kühlen des oberen Deckels der Kokstrommel mittels umlaufenden Öls erreicht. In der Tabelle 2 sind die Ausbeuten für die einzelnen Verkokungsprodukte in Abhängig-

keit von den Temperaturgradienten zusammengefaßt. Tabelle 3 enthält die ermittelten Qualitätsparameter für die Kokse.

Optische Gefügeuntersuchungen der Kokse zeigten, daß bei der dem niedrigeren Temperaturgradienten erzeugte Koks vorwiegend sphärolitische Anisotropiebereiche, der bei dem hohen Temperaturgradienten erhaltene Koks dagegen laminar orientierte Anisotropiebereiche als Voraussetzung für eine gute Graphitierbarkeit aufweist.

Bei der Verkokung mit niedrigem Temperaturgradienten $\Delta T < 20$ K würden Koksabscheidungen am oberen Deckel und in der Abgangsleitung beobachtet, die nach jedem Verkokungszyklus mechanisch entfernt werden mußten. Derartige Koksabscheidungen traten bei der Verkokung mit einem Temperaturgradienten $\Delta T > 20$ K nicht auf.

Tabelle 1

Eigenschaften des Verkokungseinsatzproduktes

Engler-Siedeanalyse

Sbg.	521 K
10 Vol.-%	538 K
30 Vol.-%	589 K
50 Vol.-%	637 K
70 Vol.-%	657 K

Asphaltgehalt 6,1 Ma.-%

Conradsontest 3,5 Ma.-%

mittl. Molmasse 300

Dichte $\frac{20}{4}$ 0,955 g/cm³

Elementaranalyse

C 80,95 Ma.-%

H 9,65 Ma.-%

N 0,33 Ma.-%

S 1,77 Ma.-%

O 7,30 Ma.-%

Tabelle 2

Ergebnis der Verkokung bei variiertem Temperaturgradient ΔT
 (Temperatur der Reaktionszone 723 K, Druck 0,49 MPa)

Produktausbeuten (Ma.-%)	Temperaturgradient ΔT (K)			
	0	25	45	65
Koks	12,2	13,8	14,6	18,0
Fraktion Sbg - 323 K	3,6	4,0	5,5	6,7
Fraktion 323 - 593 K	7,2	7,4	7,7	9,4
Fraktion 593 - 693 K	32,4	30,5	29,0	27,6
Fraktion 693 - 803 K	22,8	24,0	24,4	22,2
Rückstand 803 K	14,4	13,6	10,0	5,5
Gesamtflüssigprodukt	80,4	79,5	76,6	71,4
Reaktionswasser	1,0	1,0	1,0	2,0
Gas und Verlust	6,4	5,7	7,8	8,6

Tabelle 3

Eigenschaften der Kokse:

	ΔT (K)	
	25	65
Aschegehalt (%)	0,6	0,4
Schwefelgehalt	1,4	1,3
Flüchtigengehalt	12,8	9,4
Porosität (%)	41	35
Druckfestigkeit (MPa)	21,56	61,74
Dichte nach dem Cal- cinieren bei 1573 K (Helium-Dichte)	2,16	2,18

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Verkokung von Kohlenwasserstoffgemischen, deren Inhaltsstoffe relativ niedrigsiedend und niedrigmolekular sind, die entsprechend ihrem Siedeverlauf unter atmosphärischem Druck bei der angewandten Verkokungstemperatur zu mehr als 50 % überdestillieren würden und einen Siedeendpunkt von vorzugsweise 825 K aufweisen, nach dem Delayed-Coking-Prinzip, gekennzeichnet dadurch, daß die in der Reaktionszone der Kokstrommel entbundenen dampf- und gasförmigen Produkte in der oberen Zone der Kokstrommel und vor Eintritt in die Dämpfleitung um 10 - 100 K gegenüber der Temperatur der Reaktionszone abgekühlt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Abkühlung in der oberen Zone der Kokstrommel durch Kühlflächen erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Abkühlung in der oberen Zone der Kokstrommel durch Einsprühen einer geeigneten und geregelten Menge einer total oder partiell verdampfenden Flüssigkeit erfolgt.