



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 291 774 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 10 B 55/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 10 B / 337 628 0 (22) 06.02.90 (44) 11 07.91

- (71) Bergakademie Freiberg, Direktorat für Forschung, Akademiestraße 6, O - 9200 Freiberg, DE
(72) Schmiers, Helmut, Doz. Dr. sc. nat.; Scholze, Siegfried, Dr.-Ing.; Helling, Siegfried, Dr.-Ing.; Onderka, Erika, Dipl.-Ing.; Nette, Wolfgang, Dr. rer. nat.; Zimmermann, Gerhard, Prof. Dr. habil.; Bach, Grete, Prof. Dr. sc. nat., DE
(73) Bergakademie Freiberg, O - 9200 Freiberg; VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, O - 4220 Leuna; Akademie der Wissenschaften, Zentralinstitut für organische Chemie, O - 7050 Leipzig, DE

(54) Verkokungseinsatzgut zur Herstellung von qualitativ hochwertigem Elektrodenkoks

(55) Elektrodenkoks; Premiumkoks; Verkokungseinsatzgut; Braunkohlenteer; Braunkohlenteerpech; Pyrolyseteerbasis; Erdölbasis; Dekantöl

(57) Die Erfindung betrifft ein Verkokungseinsatzgut zur Herstellung von anisotropen, leicht graphitierbarem Koks mit geringer irreversibler Volumenausdehnung nach Graphitierung nach bekannten Verkokungsverfahren. Dieser Koks ist für die Produktion von thermisch und elektrisch hoch belastbaren Graphitelektroden geeignet. Ziel der Erfindung ist es, bei gleichbleibenden oder geringeren Kosten das Aufkommen an anisotropem leicht graphitierbarem Koks zu steigern. Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein neues Verkokungseinsatzgut zur Herstellung eines anisotropen Elektrodenkokes mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten und hoher Kerndichte sowie einer guten Gefügegenote zu finden, ohne daß aufwendige Vorbehandlungen der eingesetzten Rohstoffe zur Gewährleistung der Koksqualität erforderlich sind. Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,01–0,8 Masseanteilen eines schwefelhaltigen Dekantöles und 0,2–0,99 Masseanteilen eines Rohstoffes auf Pyrolyseteerbasis, welcher Rückstandsöle aus der Pyrolyse eines durch Hydrierung, Hydrospaltung oder selektive Aromatenextraktion vorbehandeltes Einsatzgut enthält oder im Gemisch mit Produkten auf Braunkohlenteerbasis ist.

Patentanspruch:

1. Verkokungseinsatzgut zur Herstellung von qualitativ hochwertigem Elektrodenkoks in kontinuierlich oder diskontinuierlich arbeitenden Anlagen, das Rohstoffe für anisotrope Elektrodenkokse auf Erdöl- oder Pyrolyseteerbasis enthält, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,01–0,8 Masseanteilen eines schwefelhaltigen Dekantöles und 0,2–0,99 Masseanteilen eines Rohstoffes auf Pyrolyseteerbasis, welcher Rückstandsöle aus der Pyrolyse eines durch Hydrierung, Hydrospaltung oder selektive Aromatenextraktion vorbehandelten Einsatzgutes enthält, ist.
2. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,01–0,8 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl und 0,01–0,99 Masseanteilen der Rückstandsfraktion aus dem Flüssigprodukt, welches bei der thermischen Spaltung von hydrokatalytisch behandelten Erdölfractionen zur Herstellung niederer Olefine und Aromaten bei Temperaturen über 970K anfällt (Komponente D) und/oder 0,01–0,99 Masseanteilen der Pyrolyseölrückstandsfraktion mit einem Siedebeginn > 470K aus der Pyrolyse einer hydrierten Gasölfraction (Komponente E) ist.
3. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,05–0,7 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl und 0,3–0,95 Masseanteilen der Komponente B ist.
4. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,05–0,5 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl und 0,5–0,95 Masseanteilen der Komponente B ist.
5. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Rohstoff auf Pyrolyseteerbasis mit Produkten auf Braunkohlenteerbasis versetzt ist.
6. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 und 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,01–0,79 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl, 0,2–0,98 Masseanteilen der Komponente B und/oder E sowie 0,01–0,7 Masseanteilen eines Rohstoffes auf Braunkohlenteerbasis ist, wobei die Summe der Dekantöl- und Rohstoffanteile auf Braunkohlenteerbasis maximal 0,8 beträgt.
7. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das schwefelhaltige Dekantöl einen Schwefelgehalt > 0,5% und einen Siedebeginn von > 500K, vorzugsweise > 570K, besitzt.
8. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 und 7, **gekennzeichnet dadurch**, daß das schwefelhaltige Dekantöl aus einer Fluid-Catalytic-Crack-Anlage, in der ein auf die Erfordernisse des Katalysators entschwefeltes Vakuumdestillat zu Benzinfraktionen gespalten wird, stammt.
9. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Komponente B eine Rückstandsfraktion mit einem Siedebeginn von > 470K, vorzugsweise > 500K, ist.
10. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1, 5 und 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Rohstoff auf Braunkohlenteerbasis Braunkohlenteer und/oder Braunkohlenteerpech ist, wobei das Braunkohlenteerpech einen Siedebeginn von > 575K, vorzugsweise > 625K und einen Erweichungspunkt von > 310K, vorzugsweise > 340K, besitzt.
11. Verkokungseinsatzgut nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Komponente B und/oder E Anteile von schweren Kondensaten anderer Pyrolyseprozesse, Anteile einer schweren Kondensatfraktion aus der Verkokung zu Elektrodenkoks und/oder Anteile anderer bekannter Rohstoffe für die Nadelkoksproduktion enthalten und die Summe dieser Anteile mit den Masseanteilen des schwefelhaltigen Dekantöles einen Wert von 0,9 nicht übersteigt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verkokungseinsatzgut zur Herstellung von anisotropem, leicht graphitierbarem Koks nach bekannten Verkokungsverfahren. Dieser Koks ist für die Produktion von thermisch und elektrisch hoch belastbaren Graphitelektroden geeignet.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die steigende Welt-Elektrostahlerzeugung ruft einen ständig steigenden Bedarf an hochqualitativen Elektrodenkoksen hervor. Diese Kokse, die unter dem Namen Nadelkoks oder Premiumkoks gehandelt werden, müssen neben hoher Dichte und niedrigen Schwefel- und Metallgehalten gut graphitierbar sein. In der Regel weisen sie einen nadelförmigen Habitus auf und sind hoch

anisotrop. Eine Bewertung und Qualitätseinschätzung der Koks erfolgt u. a. nach dem Gefügebau durch mikroskopische Gefügeuntersuchungen der Koksanschliffe im polarisierten Licht, der irreversiblen Volumenänderung nach Graphitierung (Puffing) sowie geringem thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Bei der angewendeten halbquantitativen Gefügeanalyse werden die Anteile von 7 unterschiedlichen Gefügeelementen ermittelt, die in jedem Koks auftreten können. Jedes charakteristische Gefügeelement erhält eine Qualitätsnote, die in Halbschritten den Wertebereich von 1–4 umfaßt. Hierbei erhalten die nadligen Gefügeelemente mit Längen $> 500 \mu\text{m}$ die Note 1, mit Längen zwischen $200\text{--}500 \mu\text{m}$ die Note 1,5 und so weiter. Isotrope Gefügeelemente bekommen die Note 4. Aus den gewichteten Mitteln ergibt sich eine Gefügenote als summarische Kennzahl, wobei Gefügewerte $< 2,3$ einen Nadelkoks anzeigen. Die irreversible Volumenänderung nach Graphitierung sollte max. $\pm 1\%$ betragen.

Die Qualität der für die Technik weltweit benötigten Premiumkoks wird weitgehend von den eingesetzten Rohstoffen zur Kokszerzeugung und zweitrangig von den Verkokungsparametern bzw. der Verfahrenstechnik beeinflusst. Da sich nicht jeder Kohlenstoffträger bzw. Kohlenwasserstoff als Rohstoff für die Nadelkokszerzeugung eignet, ist es erklärlich, daß weltweit zwischen dem Nadelkoksbedarf und der Nadelkoksproduktion eine erhebliche Lücke klafft. Als Rohstoffe für die Nadelkoksproduktion werden Kohlenteeerpeche, sorgfältig ausgewählte hocharomatische Rückstände der Erdölverarbeitung, insbesondere aus katalytischen und thermischen Crackverfahren und deren Gemische eingesetzt. Diese Rohstoffe müssen meist noch vorbehandelt werden, da sie störende Verunreinigungen, wie Schwefel- oder Metallverbindungen, für die Koksstruktur schädliche Verbindungen, wie z. B. die Chinolin-unlöslichen Bestandteile oder einen zu geringen Anteil zur anisotropen Koksbildung neigenden Verbindungen, u. a. repräsentiert durch den Totkohlen-unlöslichen Anteil, enthalten oder instabil sind. Die Beseitigung störender Verunreinigungen gelingt unter anderem durch hydrierende Behandlungen, Entfernung von Feststoffen oder einer Vorverkokung im Fließbett (DE 3736241, DE 3725764, US 2775549). Die für die Koksstruktur schädlichen Verbindungen werden häufig durch Extraktion entfernt und/oder hydrierend umgewandelt. Ebenfalls durch Extraktion ist es möglich, die für die Koksbildung günstigen Anteile anzureichern (JP 62-54788). Alkylierung (DE 3608130), thermische Belastungen (EP 72242) sowie hydrierende Behandlung (JP 62-54787, EP 247565) und Strippen mit Dämpfen oder Inertgas (JP 62-39638) des Rohstoffes oder während der Koksbildungsphase (Sparging) (US 4758329) führen zur Qualitätsverbesserung des erzeugten Elektrodenkokes und liefern einen mehr oder weniger guten Nadelkoks. Diese Behandlungen bedeuten aber eine starke ökonomische Belastung durch die aufwendigen und kostenintensiven zusätzlichen Verfahrensstufen. Ökonomisch günstiger ist es, wenn der Koksrohstoff direkt und ohne Vorbehandlung eingesetzt werden kann. In der DE 2122620 wird ein Verfahren beschrieben, nach dem der Rückstand der primären Erdöldestillation mit 0,1–0,5 Masseanteilen eines durch catalytisches Cracken von rückstands- und aschearmen Destillaten gewonnenen Teeres mit einer Dichte von $0,9$ bis $0,95 \text{ g/cm}^3$ vermischt wird und durch verzögerte Verkokung ein hochwertiger Koks erhalten wird, dessen relative Dichte $2,12 \text{ g/cm}^3$ und dessen volumetrischer Wärmeausdehnungskoeffizient nach der Graphitierung $3,5 \times 10^{-6}/\text{K}$ betragen. Diese Werte entsprechen denen eines Nadelkokes. Das beschriebene Verfahren hat aber den großen Nachteil, daß es auf ein aschearmes hocharomatisches Erdöl bestimmter Provinzen angewiesen ist. Umfangreiche Untersuchungen der Erfinder ergaben, daß Nadelkoks nur beim Einsatz der Feedstock-Komponente mit den angegebenen Kennzahlen und Eigenschaften des Destillationsrückstandes erzielt werden kann. Bereits relativ geringe Abweichungen ergeben Koks von verminderter Qualität. Die Grünkoksabbeute beträgt nach diesem Verfahren vornehmlich 20–30%.

Der Einsatz von Kohleteer oder Pech zur Gewinnung von Nadelkoks nach dem Delayed-Coking-Verfahren ohne Vorbehandlung der Rohstoffe wird in der JP-PS 62-273287 beschrieben, doch bedarf es einer Klassierung des Grünkokes nach Korngröße und Güte sowie Entfernung der ungeeigneten Fraktionen vor dem Kalzinieren, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten signifikant zu verringern.

Das Patent NL 8602062 beschreibt eine Mischung aus 0,6–0,9 Masseanteilen Pyrolyseteer und 0,1 bis 0,4 Masseanteile Kohleteer-Destillate, die jedoch vor der Verkokung thermisch behandelt werden. Bei den überwiegenden Patenten, die den Einsatz von Kohleteer-Produkten beinhalten, sind die Kohleteer-Produkte steinkohlenstämmig. Braunkohleteere bzw. Braunkohleteerpeche bedürfen auf Grund ihrer geringen Aromatizität unbedingt einer Vorbehandlung, um sie bedingt als Rohstoff für die Nadelkokszerzeugung einsetzen zu können. Nach DD-PS 239217 wird in einer Vorbehandlung aus Braunkohleteeren und/oder Braunkohleteerpechen durch mehrfache Extraktion ein hocharomatischer unpolarer Anteil gewonnen, der nach bekannter Weise verkocht wird und zu einem hochwertigen Nadelkoks führt. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die umständliche und kostenverursachende Vorbehandlung der Rohstoffe bzw. die Gewinnung der hocharomatischen Fraktion. Eine direkte Verkokung eines hochsiedenden Rückstandes der Braunkohleteerverarbeitung, wie er bei der Destillation von Braunkohleteeren in kontinuierlichen Kolonnen unter spaltenden Bedingungen, die mit dem Ziel, eine hohe Ausbeute an leichtsiedenden Fraktionen für hydrokatalytische Prozesse zu gewinnen, betrieben wird, anfällt, nach dem Delayed-Coking-Verfahren führt trotz milder Bedingungen, wie in der DD-PS 235659 oder DE-OS 3604632 beschrieben, zu keinem Nadelkoks. Der klassische Nadelkoksrohstoff ist Dekantöl. Nur ein geringer Teil des im Weltmaßstab anfallenden Dekantöles eignet sich unmittelbar zur Nadelkokszerzeugung, da das Erdöl je nach Erdölprovenienz und Spaltverfahren mit sehr unterschiedlichen Schwefelgehalten anfällt (Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie 30 [1977] 65–71). Für eine Premiumkokszerzeugung muß der Schwefelgehalt des Dekantöles $< 0,5\%$ betragen, um den Qualitätsbedingungen zu entsprechen (Stokes, C. A. und Guericio, V. J.: Prepr. – Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Bd. 29, H. 2, S. 471). Ein höherer Schwefelgehalt des Dekantöles führt zum Puffing des Kokes und ergibt eine zu hohe irreversible Volumenänderung nach der Graphitierung. Obwohl das anisotrope Gefügebild dieses Kokes einem hervorragenden Nadelkoks entspricht, erfüllt er auf Grund der irreversiblen Volumenausdehnung nach der Graphitierung und des Schwefelgehaltes nicht die Anforderungen, die an einen Nadelkoks zu stellen sind. Je besser die nadligen Gefügeelemente des Kokes ausgebildet sind, um so stärker wirkt sich der Schwefelgehalt auf die gefügezerstörende Wirkung des Puffings aus. Nur durch hydrierende Vorbehandlung der Dekantöle und Verkokung im Gemisch mit Pyrolyseteer (US 4740293) oder die Verkokung allein oder im Gemisch mit Pyrolyseteer oder Kohleteerpech unter Verwendung von Sparging-Gas (US 4758329) können qualitativ hochwertige Elektrodenkoks gewonnen werden. Eine weitere Mischung als Rohstoff für Elektrodenkoks gibt die Patentschrift DE 3736241 an, in der der Vakuumrückstand mit hohem Schwefel- und Metallgehalten im Fließbett verkocht, das Kondensat destillativ aufgearbeitet, der dabei anfallende Rückstand filtriert sowie gegebenenfalls hydroentschwefelt und nach Zugabe von 25–60% eines Schmierölextraktes oder Dekantöl verkocht wird. Jede Vorbehandlung oder Verfahrenskomplizierung führt zur Verteuerung der Produktion. In der Patentschrift US 4832823 werden zu Rückstandsölen 5–20% Dekantöl zugegeben, um die bei der Delayed-Verkokung anfallende Koks menge zu verringern sowie die

erwünschte Flüssigproduktausbeute zu steigern. Mit diesem Verfahren ist eine Erweiterung Elektrodenkoksproduktion nicht gegeben und auch die Qualitätswerte eines Nadelkokes werden nicht erreicht.

Ein qualitativ sehr guter Nadelkoks mit hoher Ausbeute entsteht, wenn als Rohstoff eine Rückstandsfraktion aus dem Flüssigprodukt, welches bei der thermischen Spaltung von hydrokatalytisch behandelten Erdölfraktionen zur Herstellung niederer Olefine und Aromaten bei Temperaturen zwischen 970 und 1180K anfällt, ohne weitere Vorbehandlung verwendet wird (DE-OS 3721245). Ein Mann hat dieses Verfahrensvorschlag ist die geringe Anfallmenge, durch die weder der Bedarf abgesättigt noch eine Verkokungsanlage optimal betrieben werden kann. In der gleichen OS wird als Rohstoff zur Nadelkokserzeugung eine Mischung aus dem o.g. Pyrolyseölrückstand und anderen Pyrolyseteeren und/oder schweren Kondensatfraktionen aus der Verkokung zu Elektrodenkoks beschrieben.

In der DE-OS 3721002 wird eine weitere Möglichkeit der Bereitstellung eines Rohstoffes zur Nadelkokserzeugung durch eine hydrierende Vorbehandlung von schweren Kondensatfraktionen der Kohlenwasserstoffpyrolyse zu niederen Olefinen beschrieben. Diese schweren Kondensatfraktionen der Kohlenwasserstoffpyrolyse werden allgemein als Pyrolyseteer bezeichnet.

In einer Patentanmeldung wird zur Erweiterung der Rohstoffbasis für die Elektrodenkokserzeugung vorgeschlagen, als Verkokungseinsatzgut ein Gemisch aus 0,01–0,7 Masseanteilen Braunkohlenteer und/oder Braunkohlenteerpech und 0,99–0,3 Masseanteilen bekannter Rohstoffe für anisotrope Elektrodenkoke auf Erdöl- oder Pyrolyseteerbasis einzusetzen. Aufwendige Rohstoffvorbehandlungen sind nicht erforderlich. Nachteilig ist jedoch, daß die eingesetzten Rohstoffe nur im begrenzten Umfang zur Verfügung stehen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, bei gleichbleibenden oder geringeren Kosten das Aufkommen an anisotropem, leicht graphitierbarem Koks zu steigern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die technische Aufgabe zugrunde, ein neues Verkokungseinsatzgut zur Herstellung eines anisotropen Elektrodenkokes mit geringem Wärmeausdehnungskoeffizienten und hoher Kerndichte sowie einer guten Gefügenote zu finden, ohne daß aufwendige Vorbehandlungen der eingesetzten Rohstoffe oder eine kostenerhöhende Veränderung im Verkokungsverfahren zur Gewährleistung der Koksqualität erforderlich sind.

Erfindungsgemäß wird die technische Aufgabe dadurch gelöst, daß das Verkokungseinsatzgut eine Mischung aus 0,01 bis 0,8 Masseanteilen, vorzugsweise 0,05–0,5 Masseanteilen, eines schwefelhaltigen Dekantöles und 0,2–0,99 Masseanteilen, vorzugsweise 0,5–0,95 Masseanteilen, eines Rohstoffes auf Pyrolyseteerbasis, welcher Rückstandsöle aus der Pyrolyse eines durch Hydrierung, Hydrosplaltung oder selektive Aromatenextraktion vorbehandelten Einsatzgutes enthält, ist.

Einen synergistischen Effekt bezüglich Koksausbeutesteigerung und Koksqualitätsverbesserung, vor allem des Schwefelgehaltes und der irreversiblen Volumenänderung nach Graphitierung, zeigt das erfindungsgemäße Gemisch aus 0,01–0,8 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl, 0,01–0,99 Masseanteilen der Rückstandsfraktion aus dem Flüssigprodukt, welches bei der thermischen Spaltung von hydrokatalytisch behandelten Erdölfraktionen zur Herstellung niederer Olefine und Aromaten bei Temperaturen über 970K anfällt (Komponente B) und/oder 0,01 bis 0,99 Masseanteilen des Pyrolyseölrückstands mit einem Siedebeginn > 470K, vorzugsweise > 500K, aus der Pyrolyse einer hydrierten Gasölfraktion (Komponente E). Besonders günstig wirkt sich das Gemisch 0,05–0,7 Masseanteile, vorzugsweise 0,05–0,5 Masseanteile, schwefelhaltiges Dekantöl und 0,3 bis 0,95 Masseanteile, vorzugsweise 0,5–0,95 Masseanteile, der Komponente B auf die Koksqualität aus. Die erfindungsgemäße Mischung des Verkokungseinsatzgutes von schwefelhaltigem Dekantöl und Rohstoffen auf Pyrolyseölbasis kann Produkte auf Braunkohlenteerbasis enthalten. Das Gemisch mit Produkten auf Braunkohlenteerbasis hat eine Zusammensetzung von 0,01–0,70 Masseanteilen schwefelhaltigem Dekantöl, 0,2 bis 0,98 Masseanteile der Komponente B und/oder der Komponente E sowie 0,01 bis 0,7 Masseanteilen eines Rohstoffes auf Braunkohlenteerbasis (Komponente A), wobei die Summe der Dekantöl- und Rohstoffanteile auf Braunkohlenteerbasis maximal 0,8 beträgt.

Die als Koksrohstoff erfindungsgemäß eingesetzte Komponente A hat einen Siedebeginn von über 475K, vorzugsweise > 625K. Bei Braunkohlenteerpechen soll der Erweichungspunkt größer 310K, vorzugsweise > 340K, betragen. Der Siedebeginn der Komponente B liegt bei Temperaturen > 470K, vorzugsweise > 500K. Erfindungsgemäß können die Komponenten B und/oder E aber auch Anteile von schweren Kondensatfraktionen anderer Pyrolyseprozesse, einer schweren Kondensatfraktion aus der Verkokung zu Elektrodenkoks, wie sie in der Patentschrift DE 3721245 beschrieben werden, und/oder andere bekannte Rohstoffe für die Nadelkoksproduktion enthalten, jedoch mit der Einschränkung, daß diese Anteile und die Komponente D 0,9 Masseanteile im Verkokungseinsatzgut nicht übersteigen.

Das schwefelhaltige Dekantöl im erfindungsgemäßen Verkokungseinsatzgut ist ein Dekantöl mit einem Schwefelgehalt > 0,5% und einem Siedebeginn von > 500K, vorzugsweise > 570K. Es wurde gefunden, daß sich der Einsatz des Dekantöles mit einem Schwefelgehalt > 0,5% sowie einem Siedebeginn > 500K, vorzugsweise > 570K, aus einer Fluid-Catalytic-Crack-Anlage, in der ein auf die Erfordernisse des Katalysators entschwefeltes Vakuumdestillat, vorzugsweise der überwiegenden Erdölprovinienz Romaschkino, zu Benzinfraktionen gespalten wird, besonders günstig auf Koksausbeute und Gefügebau auswirkt. Bei der vorgeschlagenen Verwendung von Braunkohlenteeren als Komponente A können die leichtsiedenden Anteile zur Partialdrucksenkung im Koker führen und somit zu einer Qualitätserhöhung des Elektrodenkokes beitragen, was jedoch die Koksausbeute beeinträchtigt.

Da die eingesetzten Braunkohlenteerprodukte (Komponente A) meist durch einen Schwefelgehalt von > 1% gekennzeichnet sind, ist das Mischungsverhältnis der Komponente A und das Mischungsverhältnis mit schwefelhaltigem Dekantöl und seinen Zumischkomponenten erfindungsgemäß so zu wählen, daß der hergestellte Elektrodenkoks einen Schwefelgehalt von kleiner 0,5% aufweist.

Die Mischung des schwefelhaltigen Dekantöls mit den Komponenten A und/oder B und/oder E erfolgt normalerweise vor der Aufheizung auf Verkokungstemperatur. Dies kann in einer Mischstrecke nach dem Inline-Blending-Prinzip geschehen, jedoch ist auch bereits eine Lagerung des Gemisches im Vorratstank möglich. Sollte es die Technologie erfordern, so besteht auch die Möglichkeit einer separaten Aufheizung der einzelnen Mischungskomponenten und der Vermischung vor Eintritt in den Koker. Die Verkokung des Gemisches ist unabhängig von der Verfahrensweise und der Technologie. Bevorzugt sollte jedoch die verzögerte Verkokung in einem Delayed-Koker erfolgen.

Die äußerst günstigen Ergebnisse mit dem erfindungsgemäßen Verkokungseinsatzgut sind vorwiegend auf das Pyrolyseöl aus hydrierend vorbehandeltem Pyrolyseinsatzprodukt zurückzuführen, welches sich durch höheren Aromatengehalt und geringerem Gehalt an ungesättigten Verbindungen gegenüber den Pyrolyseölen aus einer Benzinyrolyse unterscheidet. Diese veränderte Inhaltsstoffzusammensetzung begünstigt die Bildung anisotroper Strukturen. Durch den Einsatz der Dekantölkomponekte tritt eine gegenseitige positive Beeinflussung der Koksqualität ein, die ihren synergistischen Ausdruck u. a. in der verstärkten anisotropen Strukturbildung durch die höhere Gasentbindung während der Koksbildungsphase gegenüber den Pyrolyseölen, die eine geringere Gasentbindung aufweisen, findet. So resultiert eine anisotrope Struktur des Kokses aus dem erfindungsgemäßen Verkokungseinsatzgut, die höher ist, als sich im Mittel aus den Koksen der reinen Komponenten errechnen läßt.

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß bei der alleinigen Verkokung des Dekantöles ohne Vorbehandlung ein Koks mit viel zu hoher irreversibler Volumenausdehnung nach Graphitierung entsteht und damit kein Qualitätskoks zu erhalten ist, wurde beim Einsatz des erfindungsgemäßen Verkokungseinsatzgutes überraschenderweise der synergistische Effekt festgestellt, daß sich die Koksausbeute nicht additiv verhält, sondern eine deutliche Ausbeutesteigerung festzustellen ist, und dabei die Koksqualität den Anforderungen an einen anisotropen, leicht graphitierbaren Elektrodenkoks entspricht, sowie der Schwefelgehalt tiefer als das additive Mittel aus den Einzelproben liegt.

Ausführungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren soll anhand von 7 Beispielen näher charakterisiert werden. Die Kennzahlen und Ausbeuten sind für alle Beispiele in Tabelle 1 zu finden.

Beispiel 1

Braunkohlenteerpech mit einem Siedebeginn von 675K mit einem Schwefelgehalt von 1,5% und einem Erweichungspunkt von 338K wurde in einer kleintechnischen Delayed-Coking-Anlage bei 748K und einem Druck von 0,7 MPa mit einem Durchsatz von 1000g/h verkocht. Der erzeugte Koks erfüllt nicht die Anforderungen eines Nadelkokses.

Beispiel 2

Dekantöl mit einem Schwefelgehalt von 1,4% und einem Siedebeginn von > 550K aus einer Fluid-Catalytic-Crack-Anlage, in der ein auf die Erfordernisse des Katalysators entschwefeltes Vakuumdestillat der überwiegenden Erdölprovinienz Romaschkino zu Benzinfraktionen gespalten wird (Komponente D), wurde unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen verkocht. Der Koks zeigte einen sehr gut ausgeprägten anisotropen Habitus, jedoch eine für Nadelkoks unverträgliche irreversible Volumenausdehnung nach Graphitierung.

Beispiel 3

Eine Pyrolyseölfraction mit einem Siedebeginn von 573K und einem Schwefelgehalt von 0,2% aus der Pyrolyse des atmosphärischen Rückstandes eines hydrokatalytisch gecrackten Erdölvakuumdestillates (Komponente B) wurde unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen verkocht. Der Koks erfüllte die Bedingungen für einen Nadelkoks.

Beispiel 4

Eine Mischung aus 0,3 Masseanteilen des im Beispiel 2 eingesetzten Dekantöles (Komponente D) und 0,7 Masseanteilen der Komponente B aus Beispiel 3 wurde unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen verkocht. Der Koks entsprach in allen Parametern einem Nadelkoks.

Beispiel 5

Eine Mischung von 0,2 Masseanteilen der Komponente D aus Beispiel 2, 0,4 Masseanteilen der Komponente B aus Beispiel 3, 0,3 Masseanteilen einer Pyrolyseölfraction mit einem Siedebeginn von > 573K aus der Pyrolyse einer hydrierten Gasölfraction (Komponente E) und 0,1 Masseanteilen einer Pyrolyseölfraction mit einem Siedebeginn von > 573K aus der Pyrolyse eines aus Erdöl durch Destillation gewonnenen Benzins wurde unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen verkocht. Es entstand ein Nadelkoks.

Beispiel 6

Eine Mischung von 0,25 Masseanteilen der Komponente D aus Beispiel 2, 0,55 Masseanteilen der Komponente B aus Beispiel 3 sowie 0,2 Masseanteilen Kokerdestillat mit einem Siedebeginn > 573K, das bei der Verkokung im Beispiel 4 anfiel, wurde unter den Bedingungen im Beispiel 1 verkocht. Es entstand ein Nadelkoks.

Beispiel 7

Eine Mischung von 0,3 Masseanteilen der Komponente D aus Beispiel 2, 0,2 Masseanteilen der Komponente A aus Beispiel 1 und 0,5 Masseanteilen der Komponente B aus Beispiel 3 wurde unter den Bedingungen des Beispiel 1 verkocht. Es entstand ein allen Anforderungen genügender Nadelkoks.

Tabelle 1

Koks Beispiel	Ausbeute (g/g)	Gefügenote ^{a)}	Schwefel- gehalt ^{a)} (%)	Nadelkoks	relative Dichte ^{a)} (g/cm ³)	lin. therm. Ausdeh- nungskoeff. ^{b)} (K ⁻¹)	irrev. Volu- menände- rung ^{b)} (%)
1	0,41	2,7	0,93	nein	2,11	$1,60 \cdot 10^{-6}$	n. b.
2	0,48	1,8	1,15	nein	2,13	$0,44 \cdot 10^{-6}$	12,6
3	0,46	1,9	0,24	ja	2,13	$0,92 \cdot 10^{-6}$	-2,0
4	0,55	1,8	0,32	ja	2,14	$0,40 \cdot 10^{-6}$	-0,8
5	0,52	1,9	0,29	ja	2,13	$0,60 \cdot 10^{-6}$	-0,9
6	0,53	1,7	0,27	ja	2,14	$0,35 \cdot 10^{-6}$	-1,2
7	0,54	1,9	0,41	ja	2,15	$0,78 \cdot 10^{-6}$	0,1

a) nach dem Kalzinieren

b) nach dem Graphitieren