



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0913370-4 B1

(22) Data do Depósito: 15/05/2009

(45) Data de Concessão: 06/03/2018



* B R P I 0 9 1 3 3 7 0 B 1 *

(54) Título: MÉTODO DE CRIAR COQUE AGULHA COM INCHAMENTO REDUZIDO"

(51) Int.Cl.: C10B 55/00

(30) Prioridade Unionista: 03/06/2008 US 12/132.228

(73) Titular(es): GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.

(72) Inventor(es): DOUGLAS J. MILLER; CHING-FENG CHANG; IRWIN C. LEWIS; RICHARD T. LEWIS; RICHARD L. SHAO; AARON TOMASEK

“MÉTODO DE CRIAR COQUE AGULHA COM INCHAMENTO REDUZIDO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

CAMPO TÉCNICO

[001]A presente invenção refere-se a coque agulha útil para várias aplicações, incluindo a formação de eletrodos de grafite. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a um processo de produzir coque agulha, o qual exhibe características de inchamento reduzido a partir de um material de partida de destilado de alcatrão de hulha. A invenção também inclui o coque agulha com inchamento reduzido.

FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

[002]Eletrodos de carbono, especialmente eletrodos de grafite, são usados na indústria do aço para fundir metais e ingredientes suplementares usados para formar aço em fornos eletrotérmicos. O calor necessário para fundir o metal de substrato é gerado passando-se corrente através de uma pluralidade de eletrodos e formando-se um arco entre os eletrodos e o metal. Correntes em excesso de 100.000 ampéres são frequentemente usadas.

[003]Tipicamente, os eletrodos são fabricados a partir de coque agulha, um grau de coque tendo uma microestrutura acicular e anisotrópica. Para criar eletrodos de grafite que podem suportar a produção de energia ultra-alta, o coque agulha deve ter uma baixa resistividade elétrica e um baixo coeficiente de expansão térmica (CTE), enquanto também é capaz de produzir um artigo com resistência relativamente alta sob grafitação.

[004]As propriedades específicas do coque agulha podem ser exibidas através do controle das propriedades do processo de coquear, em que uma matéria-prima de carbono apropriada é convertida no coque agulha.

Tipicamente, o grau/nível de coque agulha é uma função do CTE sobre uma faixa de temperatura determinada. Por exemplo, o coque agulha é usualmente classificado por ter um CTE médio de cerca de 0,00 a cerca de $5,00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{\circ}$ sobre a faixa de temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 100 °C.

[005]Para avaliar o CTE de um coque, este é primeiro calcinado em uma temperatura de cerca de 1.000 a 1.400 °C. Depois, este é misturado com um piche aglutinante fundido e a mistura de piche/coque é extrusada para formar um eletrodo verde. O eletrodo depois é cozido a cerca de 800 a 900 °C e, depois, aquecido de 2.800 a 3.400 °C para efetuar a grafitização. O CTE é medido no eletrodo grafitizado usando um dilatômetro ou o método de capacitância (o método de capacitância é descrito na publicação intitulada “Capacitance Bridge Measurements of Thermal Expansion”, apresentada na 1986 International Conference on Carbon em Baden-Baden, Alemanha. O procedimento para avaliar o CTE do coque é encontrado na publicação de E.A. Heintz, Carbon Volume 34, páginas 699-709 (1996), que é integralmente incorporada neste relatório como referência.

[006]Além do baixo CTE, um coque agulha adequado para a produção de eletrodos de grafite deve ter um teor muito baixo de enxofre e nitrogênio. Geralmente, enxofre e nitrogênio no coque permanecem depois da calcinação e são apenas completamente removidos durante o processo de grafitização com alta temperatura.

[007]Se o coque agulha contém uma concentração muito alta de nitrogênio ou enxofre, o eletrodo sofrerá “inchamento” sob grafitização. O inchamento é a expansão irreversível das partículas do coque, que cria fendas ou lacunas no eletrodo, diminuindo a integridade estrutural do eletrodo, alterando drasticamente sua resistência e densidade. Mais especificamente,

uma macrotensão a partir do inchamento se desenvolve a partir dos gradientes de temperatura durante a grafitação, pois as partes externas e internas do eletrodo passam através da faixa de inchamento em tempos diferentes. Uma microtensão ocorre na interface da partícula de coque/coque aglutinante durante o inchamento, pois a partícula de coque se expande significativamente e o coque aglutinante adjacente se expande em uma taxa muito menor, devido à expansão normal. Tanto as macro quanto as microtensões degradam as propriedades físicas do eletrodo e podem causar ruptura, no caso extremo.

[008] Geralmente, o grau de inchamento se correlaciona à porcentagem de nitrogênio e enxofre presentes no coque agulha. Os átomos de nitrogênio e enxofre podem ser ligados ao carbono na matéria-prima através de ligação covalente, tipicamente em um arranjo de anel. A união de nitrogênio-carbono e enxofre-carbono é consideravelmente menos estável do que a união carbono-carbono em ambientes de alta temperatura e se romperá sob aquecimento. Esta ruptura de ligação resulta na rápida evolução de gases contendo nitrogênio e enxofre durante o aquecimento em altas temperaturas, resultando no inchamento físico do coque agulha.

[009] Uma variedade de métodos foi procurada para reduzir o inchamento do coque agulha durante o processo de grafitação, com o foco dirigido aos efeitos do enxofre. As abordagens usadas envolvem tratar a matéria-prima de coque agulha com um catalisador mais hidrogênio para remover o enxofre antes de coquear ou para introduzir aditivos químicos ao coque, os quais inibem o processo de inchamento.

[010] Tal método foi o uso de um aditivo inibidor à matéria-prima inicial ou à mistura de coque antes da grafitação em um corpo de eletrodo. A Patente U.S Nº 2.814.076 refere-se à adição de um sal de metal alcalino para

inibir o inchamento. Tais sais são adicionados imediatamente antes de grafitar um eletrodo. Particularmente, carbonato de sódio é adicionado impregnando-se o artigo através de uma solução de bicarbonato de sódio.

[011]A Patente U.S. Nº 4.312.745 também descreve o uso de um aditivo para reduzir o inchamento do coque contendo enxofre. Os compostos de ferro, tais como óxido de ferro, são adicionados à matéria-prima contendo enxofre com o coque sendo produzido através do processo de coqueamento retardado. Em alguns exemplos, os inibidores podem aumentar o CTE e o coque não seria adequado para fabricar um eletrodo.

[012]Orac *et al.* (Patente U.S. Nº 5.118.287) divulgam um processo para tratar coque de petróleo com alto teor de enxofre para inibir o inchamento, em que as partículas do coque de petróleo são contatadas com um composto contendo um metal alcalino ou alcalino terroso selecionado do grupo que consiste de sódio, potássio, cálcio e magnésio, em uma temperatura elevada acima daquela em que o composto de metal alcalino ou alcalino terroso começa a reagir com o carbono, porém abaixo da temperatura na qual as partículas do coque começariam a inchar na ausência do composto. As partículas do coque são mantidas em uma temperatura elevada durante um período de tempo suficiente para possibilitar a continuação da reação e permitir que os produtos de reação penetrem nas partículas e formem um depósito contendo metal alcalino ou alcalino terroso por toda a massa das partículas e, depois, esfriamento das partículas do coque tratadas.

[013]Jager (Patente U.S. Nº 5.104.518) descreve o uso de sulfonato, carboxilato ou fenolato de um metal alcalino terroso em um alcatrão de hulha antes da etapa de coquear para reduzir o inchamento com nitrogênio na faixa de temperatura de 1400 °C a 2000 °C. Jager *et al.* (Patente U.S. Nº 5.068.026)

descrevem o uso dos mesmos aditivos em uma mistura de coque/piche antes da cozedura e grafitização, novamente para reduzir o inchamento com base em nitrogênio.

[014]Outras tentativas foram feitas para impedir o inchamento de eletrodos através do uso de aditivos de carbono ou várias técnicas de hidrorremoção. Na Patente U.S. Nº 4.814.063, Murakami *et al.* descrevem a criação de um coque agulha aperfeiçoado através da hidrogenação do estoque de partida na presença de um catalisador de hidrogenação. Este processo remove o enxofre a partir da matéria-prima de coque, tal como H₂S. Subsequentemente, o produto hidrogenado sofre ruptura térmica, com o produto sendo cortado em frações diferentes. Na Publicação de Patente Japonesa 59-122585, Kaji *et al.* descrevem a hidrorrefinação de um piche na presença de um catalisador de hidrogenação para remover nitrogênio e enxofre, seguido por coqueamento do piche para fornecer um coque agulha com inchamento reduzido.

[015]Goval *et al.* (Patente U.S. Nº 5.286.371) referem-se à passagem de uma matéria-prima através de uma zona de reação de hidrotratamento para produzir um produto residual hidrotratado, em que o produto pode sofrer um processo de extração de solvente.

[016]Didchenko *et al.* (Patente U.S. Nº 5.167.796) referem-se ao uso de um catalisador de hidrotratamento de tamanho de poro largo com hidrogênio para remover o enxofre a partir de um petróleo (óleo decantado) antes do coqueamento.

[017]Infelizmente, o coque agulha produzido pela técnica anterior usualmente não corrige os problemas de nitrogênio remanescente no coque agulha que deve ser grafitizado em um eletrodo. Os aditivos usados para

reduzir as características de inchamento do coque agulha atuam contra os componentes de enxofre que seriam, de outro modo, liberados do coque agulha, porém falhariam em impedir o inchamento resultante dos componentes de nitrogênio. Acredita-se que os inibidores de inchamento com nitrogênio não sejam eficazes. Visto que o inchamento com nitrogênio não é controlado, o uso de tais aditivos resulta em um produto de eletrodo acabado de qualidade inferior e o eletrodo, provavelmente, apresentará densidade e resistência inferiores. A adição de produtos químicos às matérias-primas de coque ou ao piche pode levar à presença de sólidos durante a formação de mesofase que pode elevar o CTE do coque derivado. Além disso, os processos de hidrogenação exigem uma entrada de energia significativa, visto que altas temperaturas são necessárias para tratamentos por calor prolongados para remover uma quantidade substancial de nitrogênio a partir da matéria-prima. Além disso, hidrogênio deve ser aplicado para a hidrogenação e remoção acompanhante do enxofre e nitrogênio a partir da matéria-prima.

[018]O que é desejado, portanto, é um processo de produzir coque agulha com inchamento reduzido, o qual não exige o uso de aditivos inibidores de inchamento e, portanto, não diminui a resistência e densidade do eletrodo final. Além disso, um processo é desejado, o qual exige menos energia térmica para a remoção de nitrogênio a partir da matéria-prima, assim como nenhuma corrente de entrada de hidrogênio. De fato, descobriu-se que um processo superior em remover nitrogênio a partir de uma matéria-prima para a produção de coque agulha e/ou piche aglutinante para produzir um artigo de eletrodo grafitizado é necessário para produzir eletrodos com inchamento reduzido de alta resistência. Também desejado é o coque agulha inventivo com inchamento reduzido e baixo teor de nitrogênio para a produção de eletrodos de grafite.

BREVE DESCRIÇÃO

[019]A presente invenção fornece um processo que é, de maneira única, capaz de reduzir o teor de nitrogênio de uma matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha para criar coque agulha com inchamento reduzido. Preferivelmente, a matéria-prima compreende óleo de creosoto pesado, óleo de creosoto médio e óleo de creosoto leve, embora outras matérias-primas de destilado de alcatrão de hulha também possam ser utilizadas, como seria familiar ao técnico habilitado. O processo inventivo fornece um método onde os aditivos e as etapas de hidrogenação com alta temperatura não são necessários para remover o nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha no processo de fabricar coque agulha. Tal coque agulha com inchamento reduzido resiste à expansão durante a grafitização e fornece artigos de eletrodo com características de densidade e resistência aperfeiçoadas, uma combinação de características de coque agulha não vista até o presente momento. Além disso, o processo inventivo para produzir coque agulha fornece um coque agulha com inchamento reduzido a partir do destilado de alcatrão de hulha, sem os gastos excessivos de hidrogênio e energia térmica.

[020]Mais particularmente, o processo inventivo reduz o nitrogênio presente na matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, por meio de um sistema de remoção de nitrogênio. O sistema de remoção de nitrogênio permite que os componentes contendo nitrogênio do destilado de alcatrão de hulha sejam fisicamente removidos com o uso de um adsorvente. Tais sistemas de remoção de nitrogênio incluem a admissão de corrente de matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha para ter um teor de nitrogênio de cerca de 0,4 % em peso a cerca de 2 % em peso e produzirão um produto de coque agulha

calcinado tendo um teor de nitrogênio de cerca de 0,03 % a cerca de 0,4 % em peso. Uma característica importante deste processo inventivo é a capacidade de o processo de remoção de nitrogênio funcionar em uma ampla faixa de temperaturas. Especificamente, o sistema de remoção de nitrogênio pode funcionar em condições ambientes, assim como em temperaturas padrão exigidas para o fluxo de um estoque de alimentação de destilado de alcatrão de hulha. Para a remoção de nitrogênio, a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha pode fluir através de uma variedade de projetos de reator, incluindo leitos de absorção e múltiplos reatores arrançados para o tratamento contínuo da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, enquanto um reator está *off line*.

[021]O sistema de remoção de nitrogênio inventivo para produzir carbono de coque agulha com inchamento reduzido pode usar um método de remoção de nitrogênio que pode operar sem a adição de energia térmica ou gás hidrogênio excessivo para facilitar a remoção de nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha. Um exemplo de tal sistema de remoção de nitrogênio pode ser um sistema de adsorção, as moléculas contendo nitrogênio são adsorvidas em sítios específicos em um artigo. Em uma modalidade, o sistema de remoção de nitrogênio pode incluir um artigo de carbono ativado como o elemento de remoção de nitrogênio primário do sistema de remoção de nitrogênio. O artigo de carbono ativado atua para se ligar e, fisicamente, remover os componentes contendo nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, conforme a matéria-prima passa através do sistema de remoção de nitrogênio.

[022]Alternativamente, o sistema de remoção de nitrogênio pode conter outros materiais adsorventes, tais como fibras de carbono ativado, alumina

ativada, sílica-alumina, gel de sílica e zeólitas, tais como gama alumina, que podem, da melhor forma, reduzir o teor de nitrogênio da matéria-prima em cerca de 0,4 % ou menos em peso, preferivelmente, cerca de 0,2 % ou menos e, mais preferivelmente, abaixo de cerca de 0,03 %.

[023]Além disso, descobriu-se que é altamente vantajoso ter um sistema de restauração para o sistema de remoção de nitrogênio. O sistema de restauração atua para regenerar as propriedades de remoção do sistema de remoção de nitrogênio, através da liberação dos componentes contendo nitrogênio a partir do sistema de remoção. Nos sistemas de remoção de nitrogênio que incorporam uma estrutura de carbono ativado, o sistema de restauração remove os componentes de nitrogênio a partir dos sítios de ligação de nitrogênio do carbono ativado. Similarmente, nos sistemas de remoção de nitrogênio que incorporam adsorventes com base em alumina ou sílica, o sistema de restauração remove os componentes de nitrogênio a partir dos sítios de adsorção, liberando os sítios ativos para futura adsorção de nitrogênio.

[024]Depois que a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha sai da coluna de remoção de nitrogênio, a matéria-prima entra em uma unidade de coqueamento retardado para a conversão da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha tratada em coque agulha. O coqueamento retardado é o processo de ruptura térmica, em que a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha líquida é convertida no coque agulha sólido. O coqueamento retardado da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha com inchamento reduzido pode ser um processo de batelada contínuo, onde múltiplos tambores de coque agulha são utilizados, de modo que um tambor está sempre sendo enchido com a matéria-prima. Em uma outra modalidade, o processo de

batelada contínuo pode ser considerado um processo semicontínuo.

[025]Adicionalmente, uma modalidade divulgada neste relatório é um processo de usar um destilado de alcatrão de hulha para produzir um coque agulha com inchamento reduzido que deve ser utilizado em aplicações, tais como a produção de eletrodos de grafite.

[026]Uma outra modalidade divulgada neste relatório é um processo de criar coque agulha com inchamento reduzido tendo um sistema de redução de nitrogênio que incorpora carbono ativado como um agente adsorvente do composto de nitrogênio.

[027]Uma outra modalidade divulgada neste relatório é um processo de criar coque agulha com inchamento reduzido tendo um sistema de redução de nitrogênio, que incorpora um adsorvente contendo alumina ou sílica, para a remoção de compostos de nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha.

[028]Uma outra modalidade divulgada neste relatório é um coque com inchamento reduzido, o qual contém substancialmente menos nitrogênio e exibe pouca ou nenhuma expansão sob grafitização.

[029]Estes aspectos, entre outros, tornar-se-ão evidentes ao técnico habilitado sob a revisão da descrição seguinte e podem ser realizados fornecendo-se uma matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha tendo um teor de nitrogênio médio de cerca de 0,5 % a cerca de 2 % em peso e tratando-se a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha com o sistema de remoção de nitrogênio sob condições relativamente suaves em temperaturas não maiores do que 140 °C. Um processo divulgado reduz vantajosamente o teor de nitrogênio da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha a cerca de 0,4 % ou menos em peso, preferivelmente, cerca de 0,2 % ou menos, mais

preferivelmente, menos do que cerca de 0,03 %, possibilitando que a matéria-prima seja convertida em coque agulha com inchamento reduzido. Se necessário, a viscosidade do destilado de alcatrão de hulha pode ser reduzida misturando-se com um solvente adequado, de modo a facilitar a adsorção da espécie contendo nitrogênio.

[030]Um outro processo divulgado pode utilizar um sistema de remoção de nitrogênio com uma variedade de agentes, especialmente carbono ativado, assim como alumina ativada, géis de sílica, sílica-alumina e zeólitas. Tais adsorventes são facilmente disponíveis a partir de fontes comerciais, tais como Aldrich Chem. Co., e foram usados em separações cromatográficas e para separar componentes heterocíclicos a partir de óleo diesel derivado de petróleo. (Y. Sano *et al.*, Fuel 84, 903 (2005))

[031]Deve ser entendido que a descrição geral precedente e a descrição detalhada seguinte fornecem modalidades da invenção e, quando lidas na luz do desenho anexo, são intencionadas a fornecer uma visão geral ou estrutura para o entendimento da natureza e caráter da invenção reivindicada.

BREVE DESCRIÇÃO DO DESENHO

[032]A Fig. 1 é um diagrama de fluxo esquemático do processo de produzir coque agulha com inchamento reduzido a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[033]Referindo-se agora à Figura 1, o destilado de alcatrão de hulha 14 é dirigido ao sistema de remoção de nitrogênio 16. No sistema de remoção de nitrogênio 16, o destilado de alcatrão de hulha 14 pode ser aquecido para facilitar a remoção de componentes de nitrogênio durante o processamento no

sistema de remoção de nitrogênio 16, assim como para fundir ou dissolver quaisquer partículas cristalinas que possam estar presentes no destilado na temperatura ambiente. Especificamente, o aquecimento leve pode ser utilizado para diminuir a viscosidade do destilado de alcatrão de hulha 14 e fornecer melhor contato entre os destilados e as superfícies reativas no sistema de remoção de nitrogênio. Reciprocamente, a viscosidade do destilado de alcatrão de hulha pode ser diminuída através da mistura com, e diluição por um solvente. O tratamento de certas matérias-primas de destilado de alcatrão de hulha pode exigir diluição com um solvente e aquecimento para efetuar o uso mais eficaz do sistema de remoção de nitrogênio.

[034]Em uma modalidade, o sistema de remoção de nitrogênio 16 compreende uma coluna carregada com material de remoção de nitrogênio. O sistema pode incluir uma ou mais colunas em um arranjo paralelo. Múltiplas colunas são ideais, de modo que, quando uma delas está *off line*, o sistema de remoção de nitrogênio 16 ainda pode ser continuamente operado.

[035]Em uma alternativa, os componentes do sistema de remoção de nitrogênio são colunas de leito fixo (estático). Nestas colunas, o material de remoção de nitrogênio é fixo e o reator deve ser tomado *off line* a partir do processamento de destilado de alcatrão de hulha para remover ou regenerar o material de remoção de nitrogênio. Em uma outra alternativa, as colunas no sistema de remoção de nitrogênio são reatores de leito movente. Em colunas do tipo leito movente, a unidade contém um leito fluidizado de material de remoção de nitrogênio, em que o material é continuamente removido e adicionado para manter a atividade desejada do sistema de remoção de nitrogênio.

[036]Um tipo de material de remoção de nitrogênio é carbono ativado.

Um exemplo do tipo preferido de carbono é um carbono que foi tratado para possuir um sistema de poro por toda a estrutura do carbono, resultando em uma grande área de superfície específica interna. Também é preferido que o carbono tenha um grande número de sítios ativos para a adsorção da espécie contendo nitrogênio. Especificamente, o carbono ativado no sistema de remoção de nitrogênio 16 pode ter uma área de superfície em excesso de 200 m²/g, com limites superiores acima de cerca de 3000 m²/g. Tal carbono ativado para o sistema de remoção de nitrogênio 16 pode ser criado a partir de uma variedade de fontes orgânicas, incluindo, mas não limitadas às madeiras duras, carvão e produtos de coque, materiais celulósicos e resinas poliméricas. Em muitos casos, a fonte de carbono ativado é carvão. Adicionalmente, o carbono ativado pode ser fibras de carbono ativado, ao invés de carbono ativado típico em formação granular. Tipicamente, o carbono ativado terá uma distribuição de poro trimodal de microporos, mesoporos e macroporos, com o tamanho de poro variando de menos do que 2 nanômetros para microporos até mais do que 50 nm para macroporos.

[037]O meio primário de remover componentes de nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha no sistema de remoção de nitrogênio 16 é através da adsorção por carbono ativado. As duas considerações físicas primárias do carbono ativado para levar em conta a melhor seleção de carbono ativado para a adsorção de componentes de nitrogênio a partir de uma matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha são a área de superfície total e a estrutura do poro. Uma grande superfície total do carbono ativado permite a disponibilidade de sítios mais ativos para a interação com os componentes de nitrogênio da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha.

[038]Embora qualquer forma de carbono ativado seja eficaz na remoção de nitrogênio, de acordo com a presente invenção, descobriu-se que o carbono ativado neutro em pH é especialmente eficaz. Além disso, em uma outra modalidade, o uso de carbono ativado no sistema de remoção de nitrogênio 16, carbono ativado lavado em ácido (ou parcialmente neutralizado) ou carbono ativado com grupos funcionais na superfície tendo alta afinidade de nitrogênio é utilizado, na substituição por carbono ativado neutro em pH ou em combinação com o mesmo. Referência neste relatório ao “carbono ativado” diz respeito a carbonos ativados, no geral, a qualquer carbono ativado neutro em pH, carbono ativado lavado em ácido ou parcialmente neutralizado, carbono ativado com grupos funcionais na superfície ou combinações dos mesmos.

[039]O uso de carbono ativado lavado em ácido ou parcialmente neutralizado pode ser mais eficaz na remoção de compostos heretocíclicos contendo nitrogênio (tipicamente bases de Lewis) a partir dos destilados de alcatrão de hulha. O carbono ativado lavado em ácido ou parcialmente neutralizado teria grupos funcionais ácidos adicionais em comparação ao carbono ativado neutro em pH, que possibilitariam interações com a espécie contendo nitrogênio. Carbonos ativados tendo grupos funcionais na superfície com alta afinidade de nitrogênio, tais como aqueles impregnados com metais, tais como NiCl_2 , podem formar, mais eficazmente, complexos de espécie metálica com a espécie nitrogênio e, assim, capturar os compostos de nitrogênio no carbono.

[040]Um componente adicional do sistema de remoção de nitrogênio 16 é os elementos estruturais que mantêm o carbono ativado, enquanto o destilado de alcatrão de hulha passa através do leito. Típico à adsorção com carbono ativado, o carbono ativado pode exigir um tempo de retenção

substancial com a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha para a remoção de nitrogênio. O destilado de alcatrão de hulha pode estar em contato com o carbono ativado, na ordem de horas, para remover, adequadamente, o nitrogênio a partir da matéria-prima. Para tornar possível a imobilidade do carbono ativado, um coluna do tipo leito fixo é uma modalidade preferida, visto que este estilo de coluna é comumente usado para a adsorção a partir de líquidos. Em uma modalidade adicional, o carbono ativado pode ser alojado em uma coluna de leito movente, em que o carbono ativado é lentamente removido, conforme ele é gasto.

[041]Para a remoção ideal de nitrogênio a partir de destilado de alcatrão de hulha 14 pelo sistema de remoção de nitrogênio 16, parâmetros de processamento podem ser designados para as melhores condições de reação entre o carbono ativado e o destilado de alcatrão de hulha. Visto que a adsorção usualmente aumenta com a diminuição da temperatura, o destilado de alcatrão de hulha 14 pode ser alimentado no sistema de remoção de nitrogênio 16 em uma temperatura mais baixa, compatível com o fluxo adequado do destilado de alcatrão de hulha. Além disso, a natureza ácida ou básica do destilado pode ser opcionalmente alterada para facilitar a adsorção, se preferível, em alguns casos, possibilitando que o nitrogênio no destilado de alcatrão de hulha esteja em uma condição mais adsorvível.

[042]Outras considerações do processo podem incluir o tempo no qual a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha está em contato com o carbono ativado. Um fator eficaz para a adsorção pode ser o tempo total no qual os componentes de nitrogênio são capazes de estar em contato com o carbono ativado. O aumento do tempo de contato entre o carbono ativado e a matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha pode incluir uma maior

proporção do nitrogênio a ser removido. Alguns métodos de aumentar o tempo de contato incluem reduzir a taxa de fluxo da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, aumentar a quantidade de carbono ativado no leito ou fornecer carbono ativado com uma área de superfície maior.

[043]Sob a redução de desempenho da adsorção de nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, o componente de carbono ativado pode ser descartado ou reativado para uso contínuo. Dependendo dos custos de energia térmica e do preço corrente de carbono ativado, medidas econômicas podem estabelecer o descarte do carbono ativado e o depósito de carbono ativado fresco nos leitos estáticos do sistema de remoção de nitrogênio 16. Se o sistema de remoção de nitrogênio 16 inclui um ou mais reatores de leito movente, o carbono ativado pode ser continuamente removido, conforme o catalisador é gasto. De outro modo, o reator pode ser paralisado e o carbono ativado pode ser removido em uma forma em bateladas.

[044]Em uma outra alternativa, o carbono ativado dos reatores do sistema de remoção de nitrogênio 16 pode sofrer regeneração, onde o carbono ativado é, significativamente, liberado dos componentes de nitrogênio adsorvidos. Em uma modalidade, o carbono gasto é deixado fluir a partir do sistema de remoção de nitrogênio 16 à unidade de regeneração 20 por intermédio da conexão 18. Mecanismos possíveis para mover o carbono ativado a partir do sistema de remoção de nitrogênio 16 à unidade de regeneração 20 incluem um fluxo induzido por gravidade ou um arranjo de fluxo pressurizado para o transporte do carbono ativado gasto à unidade de regeneração 20. Alternativamente, o leito estático contendo o carbono ativado gasto pode ser completamente tomado *off line* e o carbono ativado gasto pode

ser removido em uma forma em bateladas e inserido no sistema de regeneração 20.

[045]Em uma modalidade do sistema de regeneração 20, o sistema de remoção de nitrogênio utiliza uma técnica de regeneração térmica para reativar o carbono ativado gasto. Especificamente, a unidade de regeneração pode incluir um forno ou arranjo de forno rotativo para a vaporização térmica de adsorventes no carbono ativado. Temperaturas típicas para vaporizar as moléculas absorvidas podem variar de cerca de 400 °C até cerca de 1000 °C. Em uma modalidade, as moléculas absorvidas são vaporizadas em uma temperatura de não mais do que cerca de 900 °C. Em uma outra modalidade, a temperatura pode variar de cerca de 400 °C até cerca de 600 °C. Em uma outra modalidade, a temperatura pode variar de cerca de 700 °C a cerca de 1000 °C. Alternativamente, o carbono ativado gasto pode ser extraído por vapor para a remoção de contaminantes. Na regeneração por extração a vapor, a temperatura do vapor pode variar de cerca de 100 °C até cerca de 900 °C para a remoção da maior parte dos adsorventes.

[046]Com as técnicas de regeneração acima, o carbono ativado eventualmente precisará ser substituído, como as técnicas de regeneração térmica, assim como as técnicas de regeneração a vapor, para oxidar uma porção do carbono ativado de cada vez. Aproximadamente 10 % em peso do carbono ativado são perdidos durante cada regeneração térmica, enquanto cerca de 5 % em peso do carbono ativado são perdidos através da utilização de técnicas de regeneração a vapor.

[047]Em uma modalidade alternativa do sistema de remoção de nitrogênio 16, uma variedade de adsorventes inorgânicos pode ser usada em um arranjo do tipo coluna para funcionar como sistema de remoção de

nitrogênio sob condições menos severas do que aquelas dos processos da técnica anterior. Os adsorventes podem ser de uma variedade de materiais metálicos com grande área de superfície, que incluem, preferivelmente, alumina ativada, assim como gama alumina, sílica-alumina, gel de sílica, sílica carregada, titânia, zircônia, zeólitas e uma variedade de óxidos metálicos ativos com grande área de superfície, incluindo aqueles de níquel, cobre, ferro, entre outros. Estes suportes com suas grandes áreas de superfície fornecem um grande número de sítios ativos para a remoção de componentes de nitrogênio a partir da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha.

[048]Especificamente, gama alumina pode ter uma área de superfície de cerca de 1 m²/g até mais do que 100 m²/g, é bastante rígida e pode ser formada em uma variedade de formas para a colocação no sistema de remoção de nitrogênio 16. Estas formas incluem uma variedade de pelotas dimensionadas, formas de favo-de-mel, helicoidais e uma variedade de arranjos poligonais típicos para reatores de leito fixo.

[049]Os adsorventes de alumina com um tamanho de poro e área de superfície apropriados para a adsorção de componentes de nitrogênio podem ser usados em formas diferentes, incluindo, mas não limitadas a uma variedade de pelotas dimensionadas, formas de favo-de-mel, helicoidais e uma variedade de arranjos poligonais típicos para reatores de leito fixo.

[050]Similares ao carbono ativado, adsorventes inorgânicos, tais como gama alumina, também podem ser reciclados, visto que seu descarte tornaria cara a produção de coque agulha com inchamento reduzido. Em uma modalidade, contaminantes em volumes maiores podem ser removidos através de um processo de extração a vapor, em que o material adsorvente é exposto ao vapor em uma faixa de temperatura de cerca de 100 °C a cerca de 500 °C e

uma pressão de cerca de 10 psig (69 kPa(g)) a cerca de 50 psig (345 kPa(g)). Se assim desejado, a faixa de temperatura superior pode ser aumentada para mais do que 500 °C. Quaisquer contaminantes não removidos a partir do adsorvente podem ser removidos através de um tratamento térmico subsequente para regenerar sua atividade de adsorção. O processo de tratamento térmico inclui temperaturas na faixa de cerca de 500 °C a cerca de 900 °C. O tempo de processamento total para a regeneração é dependente da temperatura de tratamento térmico selecionado, permitindo que o usuário otimize a regeneração específica ao processo de produção de coque agulha global. Durante as regenerações repetidas, o adsorvente perderá a atividade e exigirá substituição ou reconstrução.

[051]Após a saída do sistema de remoção de nitrogênio 16, a corrente de matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha tratada 24 é dirigida à unidade de coqueamento 26. Há uma variedade de métodos para coquear uma matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha, com o coqueamento retardado sendo o método mais comum para criar coque agulha.

[052]Uma unidade de coqueamento retardado padrão compreende, preferivelmente, dois ou mais tambores de coque agulha operados em um processo de batelada contínuo. Tipicamente, uma parte dos tambores é enchida com matéria-prima, enquanto a outra parte dos tambores sofre processamento térmico.

[053]Antes de um tambor de coque agulha ser enchido, o tambor é pré-aquecido pelos gases térmicos recirculados a partir do coqueamento que ocorre no outro conjunto de tambores de coque agulha. Os tambores aquecidos depois são enchidos com matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha pré-aquecida, em que a matéria-prima líquida é injetada na parte do

fundo do tambor, iniciando a ebulição. Com o aumento da temperatura e pressão do tambor de coqueamento, a matéria-prima líquida se torna mais viscosa. O processo de coquear ocorre em temperaturas de cerca de 400 °C a cerca de 550 °C e as pressões de cerca de ambiente até cerca de 100 psig (690 kPa(g)). Lentamente, a viscosidade da matéria-prima de destilado de alcatrão de hulha tratada é aumentada e o processo de formação de coque agulha é iniciado.

[054]O coque produzido pelo processo anteriormente mencionado depois é calcinado em temperaturas de até ou cerca de 1400 °C. O coque agulha com inchamento reduzido calcinado, preferivelmente, tem um CTE abaixo de cerca de $0,20 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, mais preferivelmente, abaixo de cerca de $0,125 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ e, mais preferivelmente, abaixo de cerca de $0,1 \text{ cm/cm} \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$, quando medido em uma faixa de temperatura de 30 °C a 100 °C. Além disso, o coque agulha com inchamento reduzido calcinado tem menos do que cerca de 0,4 % em peso, mais tipicamente, cerca de 0,2 % em peso e, mais preferivelmente, menos do que cerca de 0,03 % em peso do teor de nitrogênio, enquanto apresenta menos do que cerca de 1,0 % em peso do teor de enxofre, possibilitando que o coque agulha exiba pouca expansão física induzida por nitrogênio durante a grafitização em temperaturas acima de 2000 °C.

[055]Sem a intenção de limitar o escopo da invenção, os exemplos seguintes demonstram as vantagens da prática da presente invenção em remover nitrogênio a partir de um destilado de alcatrão de hulha.

[056]Também divulgado é um outro método de criar coque agulha com inchamento reduzido. O método inclui a) selecionar o destilado de alcatrão de hulha; b) passar o destilado de alcatrão de hulha através de um sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado para produzir destilado de alcatrão

de hulha com baixo teor de nitrogênio; c) coquear o destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio; e d) calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido calcinado. O sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado da etapa (b) pode incluir carbono ativado com uma área de superfície de cerca de 200 m²/g a cerca de 3000 m²/g. O carbono ativado pode ter grupos funcionais na superfície. Além disso, o carbono ativado pode ser impregnado. O sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado pode incluir uma ou mais colunas e a coluna pode ser um reator do tipo leito fixo ou a coluna pode ser um leito do tipo movente. O sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado da etapa (b) também pode incluir uma unidade de regeneração, em que a unidade de regeneração utiliza regeneração por extração a vapor em uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C.

[057]Um outro método divulgado neste relatório é um método de criar coque agulha com inchamento reduzido. Tal método pode incluir a) selecionar o destilado de alcatrão de hulha; b) passar o destilado de alcatrão de hulha através de uma zona de adsorção para produzir destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio; c) coquear o destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio; e d) calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido calcinado. A zona de adsorção da etapa (b) pode incluir um adsorvente inorgânico, em que o adsorvente é selecionado do grupo que consiste de alumina, gel de sílica, sílica carregada, sílica-alumina, titânia, zircônia, zeólita, óxido de níquel, óxido de cobre, óxido de ferro e combinações dos mesmos. Um suporte para o adsorvente pode ser alumina ativada. O sistema de adsorção pode ainda incluir uma unidade de regeneração e a unidade de regeneração preferida pode extrair a vapor os

contaminantes a partir do adsorvente. Alternativamente, a unidade de regeneração pode incluir contaminantes termicamente extraídos a partir do adsorvente.

Exemplo 1

[058]Uma amostra de 20 centímetros cúbicos (cc) de destilado de alcatrão de hulha tendo um teor de nitrogênio de 12.266 partes por milhão (ppm) é diluída com tolueno em uma razão em volume de 1:1 e misturada com um adsorvente. O adsorvente é um carbono ativado comercialmente disponível da Kansai Coke & Chemical Co. tendo uma área de superfície de 2700 metros quadrados por grama (m^2/g) e volume do poro de 1,31 mililitros por grama (ml/g). Antes do experimento de adsorção, o adsorvente é pré-tratado sob vácuo a 80 °C, de modo a remover água e outros contaminantes, que podem inibir a adsorção de compostos de nitrogênio. A mistura de destilado de alcatrão de hulha/tolueno é aquecida a 100 °C para ter fluidez suficiente e, depois, é misturada com adsorvente em uma razão em peso de mistura/adsorvente de 5:2. A adsorção é realizada durante 2 horas. Depois da adsorção, o destilado de alcatrão de hulha tratado é separado do adsorvente e tolueno é removido por evaporação sob fluxo de N_2 . Descobriu-se que o destilado tratado apresenta um teor de nitrogênio de 9322 ppm, uma diminuição de 24 %.

Exemplo 2

[059]De modo a remover outros compostos de nitrogênio, experimentos de adsorção com dois estágios são realizados nas mesmas condições de adsorção. O destilado de alcatrão de hulha produzido no exemplo 1 é separado do adsorvente e, depois, imediatamente misturado com carbono ativado fresco para o segundo estágio de adsorção. O segundo estágio de adsorção também

é realizado a 100 °C durante 2 h. Descobriu-se que o destilado de alcatrão de hulha resultante apresenta um teor de nitrogênio de 5650 ppm, uma diminuição de 54 % a partir da amostra original.

[060]Com base nos resultados mostrados no Exemplos 1 e 2, o processo de adsorção inventivo em condições de operação suaves (temperatura e pressão baixas) pode reduzir significativamente a concentração de nitrogênio no destilado de alcatrão de hulha, resultando na produção de matéria-prima de coque agulha aperfeiçoada.

[061]As divulgações de todas as patentes e publicações citadas referidas neste pedido são incorporadas como referência neste relatório.

[062]A descrição acima é intencionada a tornar apta a pessoa habilitada na técnica a praticar a invenção. Ela não é intencionada a detalhar todas as possíveis variações e modificações que tornar-se-ão evidentes ao técnico habilitado sob a leitura da descrição. É intencionado, entretanto, que tais modificações e variações sejam incluídas no escopo da invenção que é definido pelas reivindicações anexas. As reivindicações são intencionadas a abranger os elementos e etapas indicados em qualquer arranjo ou sequência que é eficaz para satisfazer os objetivos intencionados para a invenção, a menos que o contexto especificamente indique de outro modo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método de criar coque agulha com inchamento reduzido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

- a. selecionar o destilado de alcatrão de hulha;
- b. passar o destilado de alcatrão de hulha através de um sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado para produzir destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio;
- c. coquear o destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio;
- d. calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido calcinado.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o destilado de alcatrão de hulha da etapa a) tem um teor de nitrogênio de cerca de 0,5% em peso a cerca de 2% em peso.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado da etapa b) inclui carbono ativado com uma área de superfície de cerca de 200 m²/g a cerca de 3000 m²/g.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o carbono ativado está na forma de fibras de carbono ativado.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o carbono ativado é lavado em ácido ou parcialmente neutralizado.

6. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o carbono ativado tem grupos funcionais na superfície.

7. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado

compreende uma ou mais colunas.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado da etapa b) adicionalmente compreende uma unidade de regeneração.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a unidade de regeneração utiliza regeneração térmica em uma temperatura de cerca de 400 °C a cerca de 1000 °C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o coque agulha com inchamento reduzido calcinado da etapa d) tem um teor de nitrogênio menor do que cerca de 0,4%.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o coque agulha com inchamento reduzido calcinado da etapa d) tem um teor de nitrogênio menor do que cerca de 0,2%.

12. Método de criar coque agulha com inchamento reduzido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

- a. selecionar o destilado de alcatrão de hulha;
- b. passar o destilado de alcatrão de hulha através de uma zona de adsorção para produzir o destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio;
- c. coquear o destilado de alcatrão de hulha com baixo teor de nitrogênio;
- d. calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido calcinado.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zona de adsorção da etapa b) inclui um adsorvente inorgânico.

14. Método, de acordo com a reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o coque agulha com inchamento reduzido calcinado da etapa (d) tem um teor de nitrogênio menor do que cerca de 0,2%.

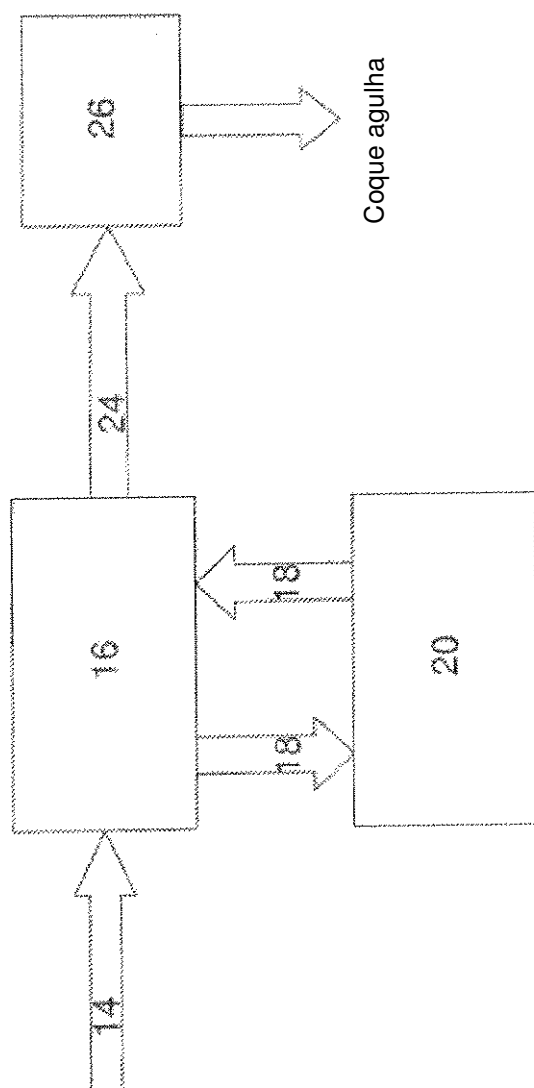


Fig. 1