



**Assinado
Digitalmente**

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0913619-3

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0913619-3

(22) Data do Depósito: 15/05/2009

(43) Data da Publicação do Pedido: 10/12/2009

(51) Classificação Internacional: C10B 55/00

(30) Prioridade Unionista: US 12/132.222 de 03/06/2008

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

(73) Titular: GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.. Endereço: 12900 Snow Road, Parma, Ohio, 44130, ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA(US)

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

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 15/05/2009, observadas as condições legais

Expedida em: 03/04/2018

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patente

15 de Novembro

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

de 1889

“MÉTODO DE CRIAR COQUE AGULHA COM INCHAMENTO REDUZIDO”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[001]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 ampères são frequentemente usadas.

[002]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.

[003]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 *premium* é usualmente classificado por ter um CTE médio de cerca de 0,00 a cerca de $0,30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{\circ}$ sobre a faixa de temperatura de cerca de 30 °C a cerca de 100 °C, enquanto o coque de grau regular tem um CTE médio de cerca de 0,50 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.

[004]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 em uma publicação “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), a qual é integralmente incorporada neste relatório como referência).

[005]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.

[006]O coque agulha derivado de petróleo é produzido através do uso de uma matéria-prima de óleo decantado. O óleo decantado é a fração residual a partir de tratamento catalítico de um destilado de petróleo (óleo diesel). É usualmente comum utilizar um tratamento com hidrogênio e um catalisador para tratar o óleo decantado ou destilado precursor para remover o enxofre e reduzir, de forma eficaz, o inchamento do coque. Entretanto, tais tratamentos têm apenas um efeito muito limitado na remoção de nitrogênio. Níveis altos de nitrogênio no óleo decantado resultarão no inchamento do coque durante a grafitização.

[007]Se o coque agulha contém uma concentração alta de nitrogênio e

enxofre, o eletrodo sofrerá “inchamento” sob grafitação. O inchamento é a expansão irreversível do eletrodo, que cria fendas ou lacunas no eletrodo, diminuindo a integridade estrutural do eletrodo, alterando drasticamente sua resistência e densidade.

[008] Geralmente, o grau de inchamento se correlaciona à porcentagem de nitrogênio e enxofre presentes no coque agulha. Os átomos de nitrogênio e enxofre são 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. Uma outra fonte de inchamento pode ser a ruptura de ligações enxofre-enxofre.

[009] Uma variedade de métodos foi procurada para reduzir o inchamento do coque agulha durante o processo de grafitação, com a maioria dirigida aos efeitos do enxofre. As abordagens usadas envolvem tratar a matéria-prima de coque agulha com um catalisador e 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 carbonato 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. 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. Entretanto, o uso de tais inibidores pode ser prejudicial ao coque e um efeito é um aumento no CTE do coque.

[012]Orac *et al.* (Patente U.S. Nº 5.118.287) divulgam a adição de um metal alcalino ou alcalino terroso ao coque em um nível de temperatura acima daquele onde o aditivo reage com o carbono, porém abaixo do limiar de inchamento para, desse modo, impedir o inchamento.

[013]Jager (Patente U.S. Nº 5.104.0518) 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. 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.

[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. De fato, descobriu-se que um processo, que é superior em remover nitrogênio a partir de uma matéria-prima para a produção de coque agulha que será grafitizado em um artigo de eletrodo, 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 óleo decantado para criar coque agulha com inchamento reduzido. 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 óleo decantado no processo de fabricar coque agulha. Tal coque agulha com inchamento reduzido resiste à expansão durante a grafitação 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 de óleo decantado, sem os gastos excessivos de hidrogênio e energia térmica.

[020]Mais particularmente, o processo inventivo reduz o nitrogênio presente na matéria-prima de óleo decantado por meio de um sistema de remoção de nitrogênio. O sistema de remoção de nitrogênio compreende um separador de adsorção onde os componentes de nitrogênio podem ser removidos a partir da matéria-prima de óleo decantado. Tais sistemas de remoção de nitrogênio incluem a admissão de corrente de matéria-prima de óleo decantado para ter um teor de nitrogênio de cerca de 0,3 % em peso a cerca de 2 % em peso e produzirão um produto de coque agulha calcinado final tendo um teor de nitrogênio de cerca de 0,03 % a cerca de 0,2 % 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 óleo decantado. Para a remoção de nitrogênio, a matéria-prima de óleo decantado pode fluir através de uma variedade de projetos de sistemas, incluindo leitos de absorção e múltiplas colunas arranjadas para o tratamento contínuo da matéria-prima de óleo decantado, enquanto uma coluna está *off line*.

[021]O sistema de remoção de nitrogênio inventivo para produzir carbono de coque agulha com inchamento reduzido deve 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 óleo decantado. 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 óleo decantado, 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 adequados, incluindo fibras de carbono ativado, alumina ativada, gel de sílica, sílica-alumina e zeólitas, que podem, da melhor forma, reduzir o teor de nitrogênio da matéria-prima de cerca de 0,03 % a cerca de 0,2 % em peso.

[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 do 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 contendo nitrogênio a partir do sistema de poro interno do carbono ativado. Alternativamente, 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 ativos, liberando os sítios ativos para futura adsorção de nitrogênio.

[024]A matéria-prima de óleo decantado alimentada na coluna de remoção de nitrogênio deve ser relativamente livre de cinzas, visto que os componentes de cinzas podem impedir a formação de coque agulha com um baixo coeficiente de expansão térmica.

[025]Depois que a matéria-prima de óleo decantado sai da coluna de remoção de nitrogênio, a matéria-prima entra em uma unidade de hidrodessulfurização para a remoção do excesso de enxofre que existe no óleo decantado. A hidrodessulfurização, conforme é conhecida àqueles habilitados na técnica, é um método comum de utilizar uma corrente de alimentação de hidrogênio e catalisador para remover os componentes de enxofre a partir de um produto com base em petróleo.

[026]Subsequente à hidrodessulfurização, o óleo decantado entra em uma unidade de coqueamento retardado para a conversão da matéria-prima de óleo decantado tratada em coque agulha. O coqueamento retardado, conforme conhecido na técnica, é o processo de ruptura térmica, em que a matéria-prima de óleo decantado líquida é convertida no coque agulha sólido. O coqueamento retardado da matéria-prima de óleo decantado com inchamento reduzido deve ser um processo de batelada contínuo ou semicontínuo, onde múltiplos tambores de coque agulha são utilizados, de modo que um tambor está sempre sendo enchido com a matéria-prima.

[027]Portanto, um objetivo da invenção é um processo de criar coque

agulha com inchamento reduzido que deve ser utilizado em aplicações, tais como a produção de eletrodos de grafite.

[028]Um outro objetivo da invenção 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 de nitrogênio.

[029]Ainda um outro objetivo da invenção 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 nitrogênio a partir da matéria-prima de óleo decantado.

[030]Ainda um outro objetivo da invenção é um coque com inchamento reduzido, o qual contém substancialmente menos nitrogênio e exibe pouca ou nenhuma expansão sob grafitização.

[031]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 óleo decantado tendo um teor de nitrogênio médio de cerca de 0,3 % a cerca de 2 % em peso e tratando-se a matéria-prima de óleo decantado com o sistema de remoção de nitrogênio sob condições relativamente suaves em temperaturas não maiores do que 140 °C. O processo inventivo, vantajosamente, reduz o teor de nitrogênio da matéria-prima de óleo decantado de cerca de 0,03 % a cerca de 0,2 % em peso, possibilitando que a matéria-prima seja convertida em coque agulha com inchamento reduzido.

[032]O processo inventivo pode utilizar um sistema de remoção de nitrogênio com uma variedade de agentes adsorventes, especialmente, carbono ativado, assim como alumina ativada, gel de sílica, sílica-alumina e zeólitas. Tais aditivos são facilmente disponíveis a partir de fontes comerciais,

tais como Aldrich Chemical Co., e foram usados para separações cromatográficas e para separar heterocíclicos a partir de óleo diesel derivado de petróleo (Y. Sano *et al.*, Fuel 84, 903 (2005)).

[033]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

[034]A Fig. 1 é um diagrama de fluxo esquemático do processo de produzir coque agulha com inchamento reduzido a partir de uma matéria-prima de óleo decantado.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES PREFERIDAS

[035]Coque agulha com inchamento reduzido é preparado a partir de óleo decantado (ruptura catalítica fluida), que contém até cerca de 0,4 % em peso de cinzas. As cinzas são tipicamente conhecidas como contaminantes de uma natureza não carbônica com uma faixa de tamanho de partícula. Componentes de cinzas típicos em óleo decantado são partículas de catalisador remanescentes a partir do processo de ruptura usado na produção de óleo decantado. Na produção de coque agulha, o teor de cinzas deve ser reduzido, visto que o excesso de cinzas resulta em um aumento do coeficiente de expansão térmica do produto de coque agulha final.

[036]Referindo-se agora à Figura 1, óleo decantado contendo cinzas 10 flui no sistema de redução de cinzas 12 para a remoção de uma porção significativa de cinzas. Conforme conhecido àqueles habilitados na técnica, cinzas sólidas podem ser removidas a partir do óleo decantado através de uma

variedade de métodos. Estes métodos incluem um sistema de filtração, em que o óleo decantado é passado através de um filtro de membrana ou um sistema de centrifugação de alta velocidade, em que a força centrífuga é usada para separar as cinzas. Um método adicional envolve a utilização de campos elétricos de alta voltagem que polarizam as partículas de cinzas, possibilitando que as mesmas sejam capturadas a partir do óleo decantado. O óleo decantado inicial 10 pode ter um teor de cinzas de cerca de 0,1 % a 0,4 % em peso antes do tratamento pelo sistema de redução de cinzas 12. Através do tratamento pelo sistema de redução de cinzas 12, utilizando um ou mais dos métodos acima, óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 terá uma porcentagem em peso de cinzas menor do que cerca de 0,01 %, mais preferivelmente abaixo de cerca de 0,006 %, mais preferivelmente abaixo de cerca de 0,003 %.

[037]Após o tratamento pelo sistema de redução de cinzas 12, o óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 é dirigido ao sistema de remoção de nitrogênio 16. Como é necessário para o sistema de remoção de nitrogênio específico 16, o óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 pode ser aquecido ou esfriado para facilitar a melhor remoção possível de componentes de nitrogênio durante o processamento no sistema de remoção de nitrogênio 16. Especificamente, o aquecimento leve pode ser utilizado para diminuir a viscosidade do óleo decantado e fornecer melhor contato entre o óleo e as superfícies reativas no sistema de remoção de nitrogênio, entretanto, tal aquecimento não é necessário para a atividade apropriada do sistema de remoção de nitrogênio.

[038]Em uma modalidade, o sistema de remoção de nitrogênio 16 compreende uma coluna carregada com material de remoção de nitrogênio. O

arranjo de coluna 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.

[039]Em uma alternativa, as colunas de separação no sistema de remoção de nitrogênio são do tipo leito fixo (estático). Nestes reatores, o material de remoção de nitrogênio é fixado e a coluna deve ser tomada *off line* a partir do processamento de óleo decantado para remover ou regenerar o material de remoção de nitrogênio. Em uma outra alternativa, as colunas no sistema de remoção de nitrogênio são do tipo leito movente. Em sistemas 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.

[040]Um tipo de material de remoção de nitrogênio é carbono ativado, carbono que foi tratado para possuir um sistema de poro ramificado por toda a estrutura do carbono, resultando em uma grande área de superfície específica interna. Especificamente, o carbono ativado no sistema de remoção de nitrogênio 16 pode ter uma área de superfície em excesso de 200m²/g, com limites superiores de até e 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. 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 a mais do que 50 nm para macroporos.

[041]O meio primário de remover componentes de nitrogênio a partir do óleo decantado com baixo teor de cinzas 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 um óleo decantado, são a área de superfície total e a estrutura do poro. Uma grande superfície total do carbono ativado permite a disponibilidade de interação de sítios mais ativos com os componentes de nitrogênio de óleo decantado com baixo teor de cinzas 14. Além disso, os macroporos e os mesoporos do carbono ativado fornecem a exclusão mecânica de as partículas se tornarem adsorvidas no sistema de poro ramificado do carbono ativado, enquanto possibilitam moléculas menores aos microporos internos. O tamanho de poro limita fisicamente o tamanho particular da molécula que pode atingir os microporos internos do carbono ativado e, desse modo, ser removido a partir do óleo decantado com baixo teor de cinzas 14. Os componentes contendo nitrogênio no óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 são suficientemente pequenos em tamanho molecular para atingir os microporos do carbono ativado e se tornam capturados e, desse modo, removidos a partir do óleo decantado com baixo teor de cinzas 14.

[042]Embora qualquer forma de carbono ativado seja eficaz na remoção de nitrogênio, de acordo com a presente invenção, descobriu-se que 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.

[043]O uso de carbono ativado lavado em ácido ou parcialmente neutralizado pode ser mais eficaz na remoção de compostos heterocíclicos contendo nitrogênio (tipicamente bases de Lewis) a partir de óleo decantado. 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 metálicos com a espécie nitrogênio e, assim, capturar os compostos de nitrogênio no carbono.

[044]Um componente adicional do sistema de remoção de nitrogênio 16 é os elementos estruturais que mantêm o carbono ativado, enquanto o óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 passa através do leito. Típico à adsorção com carbono ativado, o carbono ativado pode exigir um tempo de retenção substancial com o óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 para a remoção de nitrogênio. Óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 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, uma coluna do tipo leito fixo é uma modalidade preferida, visto que este estilo é comumente usado para a adsorção a partir dos 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.

[045]Para a remoção ideal de nitrogênio a partir de óleo decantado com baixo teor de cinzas 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 óleo decantado. Visto que a adsorção usualmente aumenta com a diminuição da temperatura, o óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 pode ser alimentado no sistema de remoção de nitrogênio 16 em uma temperatura mais baixa, compatível com o fluxo adequado do óleo decantado. Além disso, o pH pode ser, opcionalmente, alterado para facilitar a melhor adsorção, tipicamente, possibilitando que o nitrogênio no óleo decantado com baixo teor de cinzas 14 esteja em uma condição mais adsorvível.

[046]Outras considerações do processo incluem o tempo no qual o óleo decantado está em contato com o carbono ativado. A adsorção também é dependente do tempo total no qual os componentes de nitrogênio são capazes de estar em contato com o carbono ativado. Portanto, o aumento do tempo de contato entre o carbono ativado e o óleo decantado inclui uma maior proporção do nitrogênio a ser removido. Métodos de aumentar o tempo de contato incluem reduzir a taxa de fluxo do óleo decantado, aumentar a quantidade de carbono ativado no leito ou fornecer carbono ativado com uma área de superfície maior.

[047]Sob a redução de desempenho da adsorção de nitrogênio a partir do óleo decantado com baixo teor de cinzas 14, 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 do sistema de remoção de nitrogênio 16. Se o sistema de remoção de nitrogênio 16 inclui uma ou mais colunas de leito movente, o carbono ativado pode ser continuamente removido, conforme o catalisador é gasto. De outro modo, o sistema pode ser paralisado e o carbono ativado pode ser removido em uma forma em bateladas.

[048]Em uma outra alternativa, o carbono ativado 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. Após a regeneração, o carbono ativado pode fluir de volta ao sistema de remoção de nitrogênio 16 por intermédio da conexão 22. 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.

[049]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.

[050]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, oxidar uma porção do carbono ativado de cada vez. Por exemplo, aproximadamente 10 % em peso do carbono ativado podem ser 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.

[051]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 em temperaturas muito menores do que aquelas dos processos da técnica anterior, preferivelmente, sob temperatura e outras condições que são menores do que aquelas dos processos da técnica anterior e, mais preferivelmente, em condições ambientes ou temperaturas menores. O adsorvente pode ser de uma variedade de materiais inorgânicos com grande área de superfície, incluindo, preferivelmente, alumina ativada, como alumina amorfa, sílica-alumina, titânia, zircônia, gel de sílica, sílica carregada, zeólita e uma variedade de óxidos metálicos ativos com grande área de superfície, incluindo aqueles de níquel, cobre, ferro, entre outros. Estes adsorventes com

suas grandes áreas de superfície fornecem um grande número de sítios ativos para a remoção de componentes de nitrogênio a partir do óleo decantado.

[052]Especificamente, gama alumina pode ter uma área de superfície de cerca de 1 m²/g até mais de 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.

[053]Tais tipos de materiais adsorventes são usados em separações analíticas, tais como cromatografia. Adsorventes de alumina ativos também foram usados para a separação de compostos heterocíclicos a partir de óleo diesel. (Y. Sano *et al.*, Fuel 84, 903 (2005)).

[054]Similares ao carbono ativado, adsorventes inorgânicos, tais como alumina ativada, também podem ser reciclados, visto que seu descarte tornaria cara a produção de coque agulha com inchamento reduzido. 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, entretanto, se desejado, a temperatura pode ser maior do que 500 °C, e uma pressão de cerca de 10 psig a cerca de 50 psig. Quaisquer contaminantes não removidos podem ser removidos através de um tratamento térmico subsequente para regenerar a 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 precisará ser substituído ou reconstruído.

[055]Após a saída do sistema de remoção de nitrogênio 16, o óleo decantado tratado 24 é dirigido à unidade de hidrodessulfurização. O óleo decantado com baixo teor de nitrogênio 24 sai do sistema de remoção de nitrogênio 16 e entra na unidade de hidrodessulfurização 26 para a remoção de enxofre a partir do óleo decantado com baixo teor de nitrogênio 24. Como o enxofre é uma causa principal do inchamento entre os eletrodos de grafite produzidos a partir de óleo decantado, o teor de enxofre deve ser significativamente reduzido antes de coquear o óleo decantado. A hidrodessulfurização (HDS) é um processo onde os compostos de enxofre são reagidos com gás hidrogênio na presença de algum catalisador, usualmente em temperaturas elevadas. A HDS é uma técnica bem conhecida no ramo e é extensivamente usada na produção de coque a partir de matérias-primas contendo alto teor de enxofre. Exemplos de dessulfurização incluem a Patente U.S. Nº 2.703.780, Patente U.S. Nº 3.891.538, Patente U.S. Nº 4.075.084 e Patente U.S. Nº 5.167.796. Um técnico habilitado no ramo seria capaz de adaptar o grau de hidrogenação para o óleo decantado, no intuito de reduzir a quantidade de enxofre em peso abaixo de 0,5 %, preferivelmente abaixo de 0,25 %, mais preferivelmente abaixo de 0,1 %.

[056]Depois da redução de enxofre do óleo decantado pela unidade de hidrodessulfurização 26, o óleo decantado dessulfurizado é dirigido à unidade de coqueamento 28. Há uma variedade de métodos para coquear uma matéria-prima de óleo decantado, com o coqueamento retardado sendo o método mais comum para criar coque agulha. 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 óleo decantado, enquanto a outra parte dos tambores sofre processamento térmico.

[057]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 óleo decantado 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, preferivelmente 425 °C a 525 °C e, mais preferivelmente, 450 °C a 500 °C, e as pressões de cerca de ambiente até cerca de 100 psig. Lentamente, a viscosidade do óleo decantado é aumentada e o processo de formação de coque agulha é iniciado.

[058]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 $2,0 \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C} * 10^{-7}$, mais preferivelmente abaixo de cerca de $1,25 \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C} * 10^{-7}$ e, mais preferivelmente, abaixo de cerca de $1,0 \text{ cm/cm/}^{\circ}\text{C} * 10^{-7}$. Além disso, o coque agulha com inchamento reduzido calcinado tem menos do que cerca de 0,2 % em peso, mais tipicamente, cerca de 0,1 % em peso e, mais preferivelmente, menos do que 0,03 % em peso do teor de nitrogênio, enquanto apresenta menos do que cerca de 1,0 % em peso do teor de enxofre, e o coque agulha exibe pouca expansão física induzida por nitrogênio durante a grafitização em temperaturas acima de 2000 °C.

[059] Também divulgado neste relatório é um método de criar coque agulha com inchamento reduzido. O método inclui a) passar o óleo decantado através de um sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado para produzir óleo decantado com baixo teor de nitrogênio; b) hidrodessulfurizar o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio para criar óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre; c) coquear o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre; e d) calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido. O sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado 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 estar na forma de fibras de carbono ativado. Adicionalmente, 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 compreender uma ou mais colunas; a coluna pode ser um leito do tipo fixo ou leito do tipo movente. Em uma modalidade particular, o sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado pode ainda compreender uma unidade de regeneração; uma unidade de regeneração preferida utiliza a regeneração a vapor em uma temperatura de pelo menos cerca de 100 °C.

[060] Também divulgado é um outro método de criar coque agulha com inchamento reduzido. Este método inclui a) remover as cinzas a partir do óleo decantado para criar óleo decantado com baixo teor de cinzas; b) passar o óleo decantado com baixo teor de cinzas através de uma zona de adsorção para produzir óleo decantado com baixo teor de nitrogênio; c) coquear o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre; e d) calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido. A zona de adsorção da etapa (b) pode incluir um suporte impregnado com um catalisador.

Um suporte preferido é alumina ativada. A zona de adsorção pode ainda compreender uma unidade de regeneração; uma unidade de regeneração preferida pode incluir a extração a vapor dos contaminantes a partir do adsorvente. Alternativamente, a unidade de regeneração pode incluir extração térmica dos contaminantes a partir do adsorvente.

[061]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 óleo decantado.

Exemplo 1

[062]Uma amostra de 20 centímetros cúbicos (cc) de óleo decantado tendo um teor de nitrogênio de 1857 partes por milhão (ppm) é diluída com tolueno em uma razão em volume de 1:1, e misturada com um absorvente. O absorvente 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 óleo decantado/tolueno é aquecida a 100 °C para ter fluidez suficiente e, depois, é misturada com adsorvente em uma razão em peso de óleo/adsorvente de 5:1, e mantida durante 2 horas. Depois da adsorção, o óleo decantado tratado é separado do adsorvente e tolueno é removido por evaporação sob fluxo de N_2 . Descobriu-se que o óleo decantado tratado apresenta um teor de nitrogênio de 1541 ppm, uma diminuição de 17 %.

Exemplo 2

[063]De modo a remover outros compostos de nitrogênio, experimentos

de adsorção com dois estágios são realizados nas mesmas condições de adsorção. O óleo decantado 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 horas. Descobriu-se que o óleo decantado resultante apresenta um teor de nitrogênio de 1168 ppm, uma diminuição de 37 % a partir da amostra original.

Exemplo 3

[064]Uma amostra de 20 centímetros cúbicos (cc) de óleo decantado tendo um teor de nitrogênio de 1990 partes por milhão (ppm) é misturada com um de dois absorventes. Um dos absorventes é um carbono ativado comercialmente disponível como Nuchar SA-20 da Westvaco, tendo uma área de superfície de 1843 metros quadrados por grama (m²/g) e um tamanho de poro médio de 28,6 angstrons. O outro absorvente é uma alumina ativada ácida comercialmente disponível da Aldrich Chemical Co., tendo uma fase gama cristalina com uma área de superfície de 155 m²/g e um tamanho de poro médio de 58 angstrons. Antes do experimento de adsorção, os adsorventes são pré-tratados sob vácuo a 80 °C, de modo a remover água e outros contaminantes, que podem inibir a adsorção de compostos de nitrogênio. O óleo decantado é aquecido a 140 °C para ter fluidez suficiente e, depois, é misturado com adsorvente em uma razão em peso de óleo/adsorvente de 5:1, e mantido durante 2 horas. Depois da adsorção, o óleo decantado tratado é separado do adsorvente. Descobriu-se que o óleo decantado tratado com carbono ativado apresenta um teor de nitrogênio de 1617 ppm, uma diminuição de 18,8 %. Descobriu-se que o óleo decantado tratado com alumina ativada apresenta um teor de nitrogênio de 1707 ppm, uma diminuição de 14,2 %.

[065]Com base nos resultados mostrados nos Exemplos 1 a 3, o processo de adsorção inventivo em condições de operação suaves (temperatura e pressão baixas) pode reduzir significativamente a concentração de nitrogênio no óleo decantado, resultando na produção de matéria-prima de coque agulha aperfeiçoada.

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

[067]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 intencionado 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. passar o óleo decantado através de um sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado para produzir óleo decantado com baixo teor de nitrogênio;

b. hidrodessulfurizar o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio para criar óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre;

c. coquear o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre;

d. calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o óleo decantado da etapa a) tem um teor de nitrogênio de cerca de 0,3 % em peso a cerca de 2 % em peso e um teor de cinzas de cerca de 0,1 % em peso a cerca de 0,4 % em peso.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o sistema de remoção de nitrogênio com carbono ativado, de acordo com a reivindicação 1, 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 é lavado em ácido ou parcialmente neutralizado.

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

6. 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.

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

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **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.

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

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

a. remover as cinzas do óleo decantado para criar óleo decantado com baixo teor de cinzas;

b. passar o óleo decantado com baixo teor de cinzas através de uma zona de adsorção para produzir o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio;

c. coquear o óleo decantado com baixo teor de nitrogênio e enxofre;

d. calcinar o coque obtido da etapa (c) para criar o coque agulha com inchamento reduzido.

11. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a zona de adsorção da etapa b) inclui um suporte impregnado com um catalisador.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o adsorvente é selecionado do grupo que consiste em alumina ativada, alumina amorfa, sílica-alumina, titânia, zircônia, zeólita, gel de sílica, sílica carregada, óxido de níquel, óxido de cobre, óxido de ferro e combinações dos mesmos.

13. Método, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o coque agulha com inchamento reduzido tem um teor de nitrogênio de até cerca de 0,2 %.

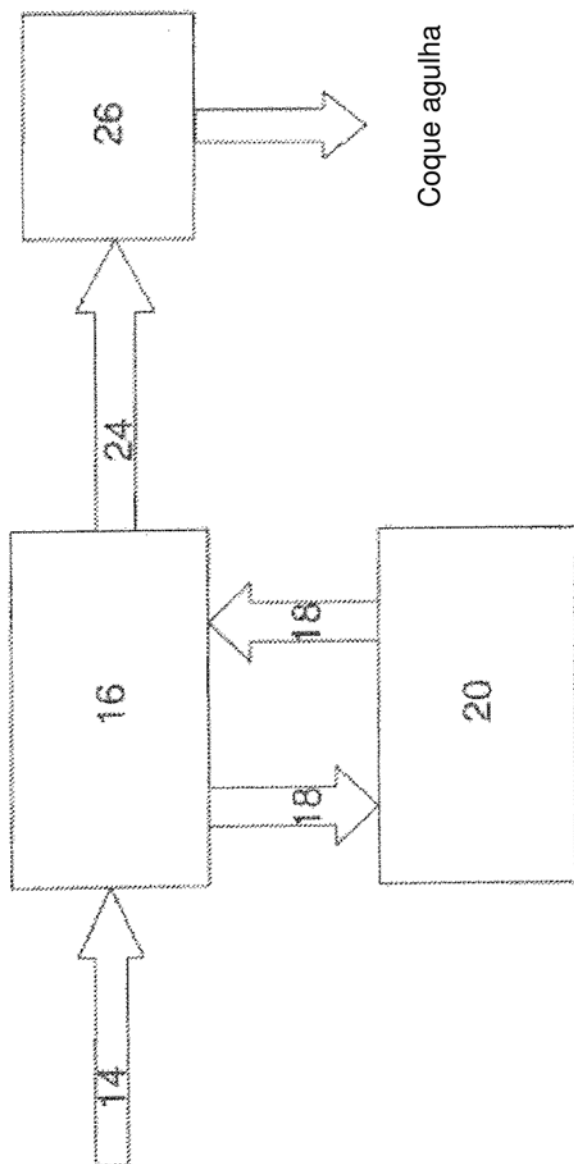


Fig. 1