

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 910 652**

51 Int. Cl.:

C04B 35/52 (2006.01)
C04B 35/532 (2006.01)
C04B 35/636 (2006.01)
C04B 35/634 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
C10B 55/02 (2006.01)
C01B 32/205 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.08.2014 PCT/US2014/051796**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **12.03.2015 WO15034670**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2014 E 14842401 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022 EP 3041810**

54 Título: **Productos de carbono derivados de residuo de lignina/carbono**

30 Prioridad:

05.09.2013 US 201361873999 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.05.2022

73 Titular/es:

GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.
(100.0%)
982 Keynote Circle
Brooklyn Heights, OH 44131, US

72 Inventor/es:

ADRIANOWYCZ, OREST L.;
ALNASLEH, BASSAM;
GUL, OMER;
HAUSNER, ANDREW ADAM;
MILLER, ROBERT E. y
CHANG, CHING-FENG

74 Agente/Representante:

PONTI & PARTNERS, S.L.P.

ES 2 910 652 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Productos de carbono derivados de residuo de lignina/carbono

Campo técnico

5 La divulgación se relaciona con el campo de productos de carbono y métodos para producir productos de carbono y más específicamente, con el campo de producción de productos de grafito en donde la lignina es un precursor para la producción de productos de grafito.

10 La lignina, un producto derivado industrial de la producción de papel sin madera, es uno de los polímeros orgánicos más abundantes sobre la tierra. La lignina es renovable, está disponible de inmediato y es relativamente económica. Actualmente, el mercado para la lignina es limitado. De hecho, se utiliza menos del 2 % de la lignina disponible en la fabricación de materiales industriales o químicos. La lignina es un poliol poliaromático con reticulación extensa e interacciones inter e intramoleculares fuertes; por lo tanto, su estructura química es muy compleja. A raíz del contenido a base de carbono aromático altamente inherente de la lignina y el valor de coquización percibido alto, muestra potencial como precursor para los productos a base de carbono. Sin embargo, se ha descubierto que el poliol es amorfo y altamente funcionalizado y los intentos por utilizar la lignina como materia prima para los productos de carbono han sido poco exitosos. El documento US2011/044881 describe la fabricación de un artículo de grafito mediante la preparación de un precursor de coque a partir de carbón, la coquización (y calcinamiento para ajustar el CTE), la mezcla con el primer precursor de coque con un alquitrán de hulla, la formación de un cuerpo verde por extrusión, la cocción y finalmente la grafitización.

Descripción breve

20 Un método aquí divulgado es un método para producir un artículo de grafito. Dicho método incluye mezclar una primera cantidad de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla ecológica. La mezcla ecológica se crea en una forma deseada, lo que forma un artículo ecológico. El artículo ecológico es posteriormente carbonizado y grafitizado. La segunda cantidad de coque comprende una cantidad suficiente para cambiar al menos una propiedad seleccionada del artículo de grafito para obtener el conjunto deseado de propiedades del artículo de grafito en comparación con el segundo artículo de grafito hecho únicamente de coque de la primera cantidad de coque.

30 Otro método aquí divulgado incluye un método para producir un artículo ecológico. El método incluye mezclar una primera cantidad de material precursor de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de material precursor de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla precursora. La mezcla precursora es coquizada para formar, así, un coque. El coque se forma en una orientación deseada. La segunda cantidad de precursor de coque comprende una cantidad suficiente para cambiar al menos una propiedad seleccionada del artículo final de coque para obtener el conjunto deseado de propiedades del artículo final en comparación con el segundo artículo final hecho únicamente de coque de la primera cantidad de material precursor de coque.

35 Otro método aquí incluido es un método para producir un artículo ecológico. El método incluye mezclar una primera cantidad de material precursor de coque derivado de un residuo de carbono que tiene un contenido de carbono de al menos un 70 % con una segunda cantidad de material precursor de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla precursora. La mezcla precursora es coquizada para formar, así, un coque. El coque se forma en una orientación deseada.

40 A partir de lo cual, la segunda cantidad de precursor de coque comprende una cantidad suficiente para cambiar propiedades seleccionadas de un artículo final formado de coque para obtener el conjunto deseado de propiedades en el artículo final en comparación con un segundo artículo final hecho únicamente de coque de la primera cantidad de material precursor de coque.

45 Se puede fabricar un artículo de grafito monolítico que tiene un volumen de al menos 1 centímetro cúbico ("cc") formado de un precursor que incluye al menos un 5 % en peso de coque a base de lignina y espaciado d_{002} de más de 3,36 ángstroms y menos de 3,44, pero no es parte de la invención.

Se debe entender que la descripción general como la siguiente descripción detallada brindan realizaciones de la divulgación y no pretenden proporcionar un panorama general o un marco de entendimiento de la naturaleza y el carácter de la invención según se reivindica.

Breve descripción de los gráficos

50 La Fig. 1 es un TGA de una muestra de aceite de decantación usado en el ejemplo.

La Fig. 2 es un TGA de una muestra de HWL en el ejemplo.

La Fig. 3 es un TGA de muestras de lignina, muestra de aceite de decantación y mezclas varias de los dos.

La Fig. 4 es un gráfico del CTE de una caña de grafito frente al porcentaje de SWKL usado como un precursor de la

caña de grafito.

La Fig. 5 es un gráfico del CTE de una caña de grafito frente al porcentaje de HWL usado como un precursor de la caña de grafito.

5 La Fig. 6 es un gráfico del CTE de una caña de grafito frente al porcentaje de HWL usado como un precursor de la caña de grafito, HWL y aceite de decantación coquerizado por separado.

La Fig. 7 es un XRD para mezclas de HWL/aceite de decantación calcinadas.

La Fig. 8 es un XRD para mezclas de SWLL/aceite de decantación calcinadas.

La Fig. 9 es un gráfico de intensidad pico de un XRD frente al CTE para mezclas de HWL/aceite de decantación de coques calcinados.

10 La Fig. 10 es un XRD para cañas de coque de aceite de decantación y HWL.

La Fig. 11 es un gráfico de intensidad pico del XRD frente al CTE para mezclas de HWL/aceite de decantación de cañas de coque.

Descripción detallada

Los conceptos aquí divulgados se relacionan con el uso de lignina como un precursor para los productos de carbono.

15 Las típicas fuentes de lignina incluyen Weyerhaeuser Co. Del Estado de Washington; Lignol Innovations de British Columbia, Canadá; Mascoma del Líbano, N.H.; Virdia de Redwood City, Calif.; y Fibria Cellulose de San Pablo, Brasil.

20 Las ligninas pueden agruparse en tres (3) clases amplias: madera blanda («SWKL») o conífera (gimnospermas), madera dura («HWL») (angiospermas dicotiledóneas) y pasto o ligninas de planta anual (angiosperma monocotiledónea) y combinaciones de estos. La lignina también puede prepararse a partir de otros tipos de biomasa, que incluyen hierbas y lotes congruentes de materiales ricos en lignina recuperados de materiales residuales en destilación a gran escala o procesos de biorefinería. Un ejemplo del precursor de lignina incluye lignina alcalina de madera blanda que se puede obtener del licor negro de los procesos de la fabricación de papel álcali de madera blanda. En la fabricación de celulosa, algunas de la lignina y las hemicelulosas se solubilizan y separan de la celulosa. El licor negro del proceso de fabricación de papel es la lignina y la hemicelulosa solubilizadas.

25 La materia prima de madera dura incluye Acacia; Afzelia; *Synsephahim dulioficum*; *Albizia*; *Alder* (p.ej., *Alnus gltuinosa*, *Alnus rubra*); Applewood; Arbutus; Fresnos (p.ej., *F. nigra*, *F. quadrangulata*, *F. excelsior*, *F. pennsylvanica lanceolata*, *F. Latifolia*, *F. profunda*, *F. americana*); Aspen (p.ej., *P. grandidentata*, *P. tremula*, *P. tremuloides*); Toona ciliata (*Toona ciliata*); Ayna (*Distemonanthus benthamianus*); Balsa (*Ochroma pyramidale*); Tilo americano (p.ej., *T. americana*, *T. heterophylla*); Hayas (p.ej., *F. sylvatica*, *F. grandifolia*); Abedul; (p.ej., *Betula populifolia*, *B. nigra*, *B. papyrifera*, *B. lenta*, *B. alleghaniensis/B. lutea*, *B. pendula*, *B. pubescens*); Frijol negro; Acacia negra; Cordia; Acer negundo; Bojes; Palo Brasil; Guibourtia; Castaños de Indias (p.ej., *Aesculus hippocastanum*, *Aesculus glabra*, *Aesculus flava/Aesculus octandra*); Nogal; Catalpa; Cerezo (p.ej., *Prunus serotina*, *Prunus pennsylvanica*, *Prunus avium*); Andiroba; Castaño; Palo de alquitrán; Cocobolo; Balsa; Álamo (p.ej., *Populus balsamifera*, *Populus deltoides*, *Populus sargentii*, *Populus heterophylla*); Magnolia acuminata; Cornus (p.ej., *Cornus florida*, *Cornus nutallii*) Ébano (p.ej., *Diospyros kurzii*, *Diospyros Melanida*, *Diospyros crassiflora*); Olmo (p.ej., *Ulmus americana*, *Ulmus procera*, *Ulmus thomasi*, *Ulmus rubra*, *Ulmus glabra*); Eucalipto; greenheart; Granadilla; Tupelo (p.ej., *Nyssa sylvatica*, *Eucalyptus globulus*, *Liquidambar styraciflua*, *Nyssa aquatica*); Caria (p.ej., *Carya alba*, *Carya glabra*, *Carya ovata*, *Carya laciniata*); Carpes, *Carpes lupulinus*; Tabebuia; Iroko; Olneya (p.ej., *Bangkirai*, *Carpinus caroliniana*, *Casuarina equisetifolia*, *Chrocbangarpia subargentea*, *Copaifera* spp., *Eusideroxylon zwageri*, *Guajacum officinale*, *Guajacum sanctum* *Hopea odorata*, *Ipe*, *Krugiodendron ferreum* *Lyonothamnus lyonii* (*L. floribundus*), *Mesua ferrea* *Olea* spp., *Olneya tesota*, *Ostrya virginiana*, *Parrotia persica*, *Tabebuia serratifolia*); *Jacaranda*; *Jotoba*; Roble; Laurel; Limba; Lignum vitae; Falsa acacia (p.ej., *Robinia pseudacacia*, *Gleditsia triacanthos*); Mahogany; Maple p.ej., *Acer saccharum*, *Acer nigrum*, *Acer negundo*, *Acer rubrum*, *Acer saccharinum*, *Acer pseudoplatanus*); Meranti; Mpingo; Roble (p.ej., *Quercus macrocarpa*, *Quercus alba*, *Quercus stellata*, *Quercus bicolor*, *Quercus virginiana*, *Quercus michauxii*, *Quercus prinus*, *Quercus mublenbergii*, *Quercus chrysolepis*, *Quercus lyrata*, *Quercus robur*, *Quercus petraea*, *Quercus rubra*, *Quercus velutina*, *Quercus laurifolia*, *Quercus falcata*, *Quercus nigra*, *Quercus phellos*, *Quercus texana*); Obeche; Aucoumea; Umbellularia; Laurel de la Bahía de California; Peral; Álamo (p.ej., *P. balsamifera*, *P. nigra*), Álamo híbrido (*Populus x Canadensis*); Ramón; Cedro rojo; Palo de rosa.; Sal; Sándalo, Sasafrás; madera satinada; roble sedoso; Mimosa; madera de serpiente; Oxydendrum; Cedro americano; Sicomoro americano; Teca; Nogal (p.ej., *Juglans nigra*, *Juglans regia*); Sauce (p.ej., *Salix nigra*, *Salix alba*); Tulípero (*Liriodendron tulipifera*); Bambú; madera de palmera; y combinaciones o híbridos de estos.

Por ejemplo, la materia prima de madera dura se puede seleccionar de acacia, álamo, eucalipto, arce, abedul, caucho, roble, álamo, y combinaciones o híbridos de estos, preferiblemente de *Populus* spp. (p.ej., *Popula tremuloides*), *Eucalyptus* asp. (p.ej., *Eucalyptus globulus*), *Acacia* spp. (p.ej., *Acacia dealbata*), y combinaciones o híbridos de estos.

55 La materia prima de madera blanda incluye *Araucaria* (p.ej., *A. cunninghamii*, *A. augustifolia*, *A. araucana*); cedro de

- madera blanda (p.ej., *Juniperus virginiana*, *Thuja plicata*, *Thuja occidentalis*, *Chamaecyparis thyoides*, *Callitropsis nootkatensis*); Ciprés (p.ej., *Chamaecyparis*, *Cupressus Taxodium*, *Cupressus arizonica*, *Taxodium distichum*, *Chamaecyparis obtusa*, *Chamaecyparis lawsoniana*, *Cypressus sempervirens*); abeto de Douglas; Tejo común; Abeto (p.ej., *Abies Balsamea*, *Abies alba*, *Abies procera*, *Abies amabilis*); Cicuta (p.ej., *Tsuga canadensis*, *Tsuga mertensiana*, *Tsuga heterophylla*); Kauri; haya; Alerce (p.ej., *Larix decidua*, *Larix kaempferi*, *Larix laricina*, *Larix occidentalis*); Pino (p.ej., *Pinus nigra*, *Pinus banksiana*, *Pinus contorta*, *Pinus radiata*, *Pinus ponderosa*, *Pinus resinosa*, *Pinus sylvestris*, *Pinus strobus*, *Pinus monticola*, *Pinus lambertiana*, *Pinus taeda*, *Pinus palustris*, *Pinus rigida*, *Pinus echinata*); Secuoya roja; Rimu; Picea (p.ej., *Picea abies*, *Picea mariana*, *Picea rubens*, *Picea sitchensis*, *Picea glauca*); Sugi; y combinaciones o híbridos de estos.
- 5
- 10 Por ejemplo, la materia prima de madera blanda que se puede usar en la presente incluye cedro; abeto; pino; píceas y combinaciones de estos. La materia prima puede seleccionarse de pino taeda (*Pinus taeda*) pino insignie, pino de labrador, abeto (p.ej., blanco, interior, negro), abeto de Douglas, *Pinus silvestris*, *Picea abies*, y combinaciones e híbridos de estos. Además, la materia prima de madera blanda puede seleccionarse de pino (p.ej., *Pinus radiata*, *Pinus taeda*); abeto; y combinaciones o híbridos de estos.
- 15 Otras fuentes de precursores de grafito incluyen un producto de petróleo, un producto de carbón o un producto de betún. El producto de petróleo puede incluir al menos un aceite de decantación («DO»), alquitrán a base de aceite de decantación, alquitrán de petróleo y combinaciones de estos. El producto de carbón puede incluir al menos alquitrán de hulla, brea de alquitrán, destilado de alquitrán de hulla y combinaciones de estos. El producto de betún puede incluir al menos uno de cera mineral, petróleo esquistoso, arena petrolífera y combinaciones de estos.
- 20 En una realización adicional, el precursor de grafito puede ser residuo de carbono. El residuo de carbono tiene un contenido de carbono de al menos un setenta por ciento (70 %). Preferiblemente, más de un setenta y cinco por ciento (75 %) de carbono. El contenido de carbono de un material puede medirse mediante análisis CHN. Un analizador CHN es un instrumento científico que puede determinar la composición elemental de una muestra. Un ejemplo de un analizador CHN es un analizador CHN/O 2400 o un analizador CHN/O 2400 II, ambos disponibles de Perkin Elmer of
- 25 Waltham, Mass. EE.UU.
- En una realización particular, el residuo de carbono puede seleccionarse del grupo de materias primas a base de carbón, materia prima a base de petróleo y combinaciones de estos. La mezcla puede formar una mezcla del precursor del producto de carbono. Los ejemplos de residuos de carbono incluyen productos a base de petróleo como aceite de decantación, alquitrán a base de aceite de decantación y brea de petróleo, así como también productos a base de carbón, como alquitrán de hulla, destilado de alquitrán de hulla, brea de alquitrán, brea de mesofase, brea isotrópica, y combinaciones de estos de cualquiera de productos a base de petróleo y carbón anteriormente mencionados. Otro ejemplo de una lista no exhaustiva de residuos de carbono incluyen aceite de decantación, alquitrán a base de aceite de decantación, alquitrán de hulla, brea de petróleo, destilados de alquitrán de hulla y combinaciones de estos. Los ejemplos y las descripciones anteriores de un residuo de carbono son aplicables a todas las realizaciones aquí
- 30 divulgadas.
- 35 Una realización en la presente incluye un método para producir un artículo de grafito con un conjunto deseado de propiedades. El método incluye mezclar una primera cantidad de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla verde. La mezcla verde se crea en una forma deseada, lo que forma un artículo ecológico. Los ejemplos de la formación pueden incluir extrusión, fresado, moldeado, prensado en caliente, prensado isostático y prensado en frío. Antes de la formación, si se desea, cualquier cantidad de coque puede fresarse o disponerse en el tamaño deseado.
- 40 El artículo ecológico es carbonizado y posteriormente grafitizado. Las etapas de carbonización y grafitización pueden producirse de manera consecutiva en el mismo equipo de procesamiento o de manera remota en equipos de procesamiento diferentes así como en diferentes locaciones. Un artículo ecológico es un artículo que incluye materia prima que no ha sido sometida a una etapa de carbonización. Como por ejemplo, alquitrán aglutinante o un alquitrán de impregnación incluido en un artículo después de la formación o impregnación pero antes de la carbonización del artículo.
- 45 Preferiblemente, la segunda cantidad de coque derivado de lignina comprende una cantidad suficiente para cambiar las propiedades seleccionadas del artículo de grafito para obtener el conjunto de propiedades deseado en el artículo de grafito en comparación con un segundo artículo de grafito hecho únicamente de coque de la primera cantidad de coque derivado del producto de petróleo. Los ejemplos de propiedades deseadas que se pueden ajustar por el uso de la segunda cantidad de coque incluyen el coeficiente de expansión térmica ("CTE"), el espaciado d_{002} entre los planos en capas en el artículo de grafito, el peso de carbonización o el carbono Conradson modificado ("MCC") del artículo, el rendimiento de coque, la densidad a granel, la resistencia específica y la densidad real.
- 50 La primera cantidad de coque y la segunda cantidad de coque pueden calcinarse juntas o separadas; además, la primera cantidad de coque y la segunda cantidad de coque pueden calcinarse en las mismas condiciones o en condiciones independientes. Las condiciones de calcinación típicas incluyen calentar el coque a una temperatura de aproximadamente 800-1600 °C, generalmente aproximadamente 1100 - 1400 °C. El calcinamiento se produce, generalmente, en un tambor rotatorio a presión atmosférica.
- 55

Una realización ejemplar del proceso de coquización puede incluir la mezcla de lignina y aceite de decantación. La mezcla puede prepararse calentando, en primer lugar, el aceite de decantación a una temperatura apenas por encima de los 60 °C, y luego mezclarlo con la lignina sólida mediante agitación mecánica mientras se calienta a 60 °C durante 10 minutos o hasta que la lignina parece estar distribuida equitativamente en el aceite de decantación.

- 5 La coquización de la lignina, el aceite de decantación o la mezcla de estos puede llevarse a cabo en un recipiente sin agitación. Las muestras que se deben coquizar pueden carbonizarse en un reactor a una temperatura de al menos 400 °C, más preferiblemente, al menos aproximadamente 450 °C bajo presión en un ambiente inerte. El reactor puede calentarse a una velocidad de aproximadamente 100 °C por hora hasta que se alcance la temperatura de carbonización. La temperatura del reactor se mantiene durante un período deseado para permitir que se produzca la carbonización. Posteriormente, se permite que el reactor se enfríe por debajo de los 50 °C, antes de la remoción del coque. El coque removido del reactor puede denominarse coque «ecológico». Este proceso puede usarse para una materia prima de solo lignina, solo residuo de carbono (p.ej., aceite de decantación) o una mezcla de ambos.

El coque ecológico puede triturarse y calcinarse a temperaturas entre 1100 y 1600 °C durante un período de tiempo deseado, formando así el coque calcinado.

- 15 En otro ejemplo de un proceso de coquización, una materia prima de hidrocarburo pesado se descompone o craquea térmicamente en coque y productos de hidrocarburo más livianos. De los varios tipos de procesos de coquización actualmente usados, ha surgido la coquización demorada como la tecnología de elección por la mayoría de los refinadores debido a sus costos de inversión más bajos y su capacidad para producir rendimientos de productos comparables pero de mayor calidad. Un proceso de coquización demorado típico es un proceso semicontinuo en donde la materia prima de hidrocarburos pesados se calienta a una temperatura de craqueo usando una fuente térmica como un horno de coque. La materia prima calentada se alimenta continuamente en un tambor de coquización, donde reacciona en su calor contenido para convertir la materia prima en coque y vapores craqueados. Los vapores craqueados pasan suspendidos a un fraccionador de coquización, se condensan y recuperan como productos de hidrocarburo de ebullición más baja. Los fondos del fraccionador pueden reciclarse en materia prima, si se desea.
- 20 Cuando los contenidos del tambor de coque alcanzan un nivel predeterminado, el suministro de materia prima se cambia a otro tambor, y el tambor lleno se enfría y descoquiza. Todo el proceso para un tambor, desde el inicio del ciclo de llenado hasta el fin del ciclo de llenado, puede requerir entre 18 y 20 horas.

- En un proceso de coquización demorado, se introduce materia prima en el tambor de coquización durante todo el ciclo de llenado. Si el ciclo de llenado dura 30 horas, la materia prima introducida en primer lugar en el tambor de coquización es sometida a condiciones de coquización durante ese período de 30 horas. Cada incremento sucesor de materia prima se coquiza, sin embargo, durante un período de tiempo menor y la porción final de materia prima introducida en el tambor de coquización es sometida a condiciones de coquización únicamente durante un período relativamente corto de tiempo. Para mayor información sobre el proceso de coquización demorado, véase la patente de EE. UU. N.º 7,371,317.

- 35 Respecto del artículo de grafito, se forma con al menos un 0,01 por ciento en peso de la segunda cantidad de coque derivada por la lignina a menos de un cincuenta por ciento (50 %) de la cantidad total de coque para producir un artículo de grafito.

- Otro método aquí divulgado incluye un método para producir un artículo ecológico. El artículo ecológico es un artículo que no ha sido sometido a condiciones de carbonización o grafitización. Para que se produzca la carbonización, el artículo típicamente se calienta a al menos 400 °C. El método incluye mezclar una primera cantidad de material precursor de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de material precursor de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla precursora. El producto de petróleo es el mismo que se describió anteriormente.

- 40 Este método incluye, además, la coquización de la mezcla precursora lo que forma un coque y forma el coque en una orientación deseada. Como parte de la formación, el coque se puede mezclar con otros materiales como un aglutinante como alquitrán u otro material aglutinante así como también aditivos como fibras de carbono o polvos de grafito. Las técnicas de formación aplicables incluyen todas las técnicas de formación anteriormente mencionadas. Si se desea antes de la formación, el coque así como también cualquier otro material deseado que se debe agregar al coque, pueden triturarse y dimensionarse en una especificación deseada.

- 45 Preferiblemente, la segunda cantidad de precursor de coque derivado de lignina comprende una cantidad suficiente para cambiar al menos una propiedad seleccionada del artículo final formado de coque para obtener el conjunto deseado de propiedades del artículo final en comparación con el segundo artículo final hecho únicamente de coque de la primera cantidad de material precursor de coque derivado de un producto de petróleo, del producto de carbón o del producto de betún.

- 55 Respecto del artículo final, se forma con al menos un 0,01 por ciento en peso de la segunda cantidad de coque derivada por la lignina a menos de un cincuenta por ciento (50 %) de la cantidad total de coque para producir un artículo de grafito. Este párrafo también aplica a la formación del artículo ecológico con un residuo de carbono como se describe a continuación.

Otro método para fabricar un artículo ecológico incluye mezclar una primera cantidad de material precursor de coque derivado de un residuo de carbono que tiene un contenido de carbono de al menos un setenta por ciento (70 %) con una segunda cantidad de material precursor de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla precursora. La mezcla precursora se coquiza posteriormente y el coque resultante se forma en una orientación deseada. Preferiblemente, la segunda cantidad de precursor de coque derivado de lignina comprende una cantidad suficiente para cambiar al menos una propiedad seleccionada del artículo final formado de coque para obtener el conjunto deseado de propiedades del artículo final en comparación con el segundo artículo final hecho únicamente de coque de la primera cantidad de material precursor de coque de un residuo de carbono. El análisis CHN puede usarse para determinar si el residuo de carbono tiene el contenido de carbono anteriormente mencionado.

En la presente divulgación se incluye, aunque no es parte de la invención, un artículo de grafito monolítico que tiene un volumen de al menos 1 centímetro cúbico ("cc") formado de precursores que incluyen al menos un cinco por ciento (5 %) en peso de coque a base de lignina y espaciado d_{002} de más de 3,36 ángstroms y menos de 3,44. En una realización particular, el artículo exhibió un ángulo de 2θ entre 26° y 27° . En una realización adicional, el artículo de grafito puede tener un CTE de al menos 1,59 ppm/ $^\circ\text{C}$, un CTE de al menos 2,14 ppm/ $^\circ\text{C}$, e incluso, un CTE de al menos 4,5 ppm/ $^\circ\text{C}$. Los CTE anteriores se miden con una dirección de grano entre las temperaturas de 30 a 100°C .

Las realizaciones particulares anteriores no son mutuamente exclusivas de la otra.

EJEMPLOS

Las realizaciones aquí divulgadas se describirán con más detalle mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

Se utilizaron dos (2) tipos de lignina en los siguientes ejemplos. Una lignina de madera dura («HWL») obtenida de Mascoma, una refinería de biomasa a etanol ubicada en Michigan. Se obtuvo lignina Kraft de madera blanda («SWKL») de Weyerhaeuser. La lignina de madera dura de Mascoma seca se usó como se recibió. Sin embargo, se obtuvo lignina de Weyerhaeuser como «torta de lignina» y contenía un 45 % en peso de agua. La torta de lignina se secó a 105°C al vacío durante varias horas hasta no se haya observado pérdida de peso durante el calentamiento adicional. El análisis CHN de la materia prima de lignina se proporciona en la Tabla 1. El aceite de decantación filtrado Mott se usó como se recibió de Seadrift Coke, LLP. Se usó alquitrán de hulla a un punto de ablandamiento de 111°C Koppers como aglutinante en la preparación de las cañas de coque. Se usó aceite SRS disponible comercialmente como se recibió.

TABLA 1: Análisis CHN de lignina bruta

Lignina	% de carbono	% de hidrógeno	% de nitrógeno
HWL	59,26	5,5	0,5
SWKL	54,14	4,33	0,80

Los datos de difracción de rayos X se recopilaron en un difractómetro Rigaku Ultima 3 equipado con una hendidura de divergencia de $\frac{1}{4}^\circ$, una hendidura de recepción de 0,30 mm, un monocómetro de grafito y un detector de centelleo. Se usó la fuente de rayos X ($\text{Cu } \alpha_1, \lambda 1,54056 \text{ \AA}$) a 40 kV y 44 mA. Se realizó la difracción de $5\text{-}90^\circ 2\theta$ con un tamaño de etapa de $0,02^\circ 2\theta$ y un tiempo de permanencia de 3 seg./etapa a temperatura ambiente. Los patrones originales se analizaron usando un software 9+ (Materials Data Inc., 2011). Adaptación del perfil usando una función Pearson-VII se aplicó para encontrar el valor pico y la anchura a media altura (FWHM).

El análisis termogravimétrico (TGA) se completó usando un TGA modulado Q5000 con un recipiente de platino en una atmósfera de N_2 con una velocidad de calentamiento de 5°C por minuto a partir de temperatura ambiente hasta 1000°C . Las mediciones de CTE Se realizaron a 100°C .

Las mezclas de lignina/aceite de decantación se prepararon calentando, en primer lugar, el aceite de decantación a una temperatura apenas por encima de los 60°C , y luego mezclando con la lignina sólida mediante agitación mecánica mientras se calentaba a 60°C durante 10 minutos o hasta que la lignina se distribuyó equitativamente en el aceite.

La pirólisis de lignina, aceite de decantación y mezclas de estos se realizó en un recipiente de presión de 4 litros sin agitación. Típicamente, se cargó un contenedor cerrado de 2 L con 1000 g de materia prima y se colocó dentro del recipiente de presión antes de la pirólisis. Todas las muestras se pirolizaron a 475°C durante 16 horas a 200 psi (1,38 Mpa) de N_2 . El recipiente se calentó a una velocidad de 100°C por hora hasta alcanzar los 450°C y posteriormente a una velocidad de 10°C por hora hasta que se alcanzó la temperatura de mantenimiento de 475°C . Posteriormente, se permitió que el reactor se enfriara por debajo de los 50°C , antes de la remoción del contenedor.

El análisis y la comparación de la calidad del coque se realizaron en cañas de coque ecológico, coque calcinado y coque grafitizado compuestas de varios porcentajes en peso de lignina y aceite de decantación. El coque ecológico se trituró y calcinó a 1420°C durante 30 minutos. Las cañas de grafito se prepararon, en primer lugar, moliendo 400 g de coque calcinado. Posteriormente se mezclaron 300 gramos de harina 55 (un 55 % de la harina pasará a través de una malla de 200) con 106 g de alquitrán aglutinante y 12 g de aceite SRS. Las cañas se extruyeron posteriormente de la mezcla y se cocieron a 1000°C durante 2 horas con un índice de aumento de $60^\circ\text{C}/\text{minuto}$. Las cañas se

grafitizaron a 3000 °C durante 30 minutos con un índice de aumento de 1000 °C/ hora.

Análisis TGA

5 La Fig. 1 y la figura 2 muestran curvas TO de aceite de decantación y HWL, respectivamente. Las diferencias inherentes en reactividad en las mismas condiciones de pirólisis son evidentes a partir de esas dos curvas. El calentamiento gradual de aceite de decantación a 1000 °C produce un rendimiento de carbonización de 2,1 % (Fig. 1) en comparación con el 35,1 ° para HWL (Fig. 2) y un 40,0 % para SWKL (Fig. 3, curva 6). Durante la coquización, el aceite de decantación pasa por un craqueo y una polimerización.

10 La lignina no se somete a evaporación; al contrario, se descompone en fragmentos más livianos. Su reactividad más alta debido a los grupos hidroxilo fenólicos permite una condensación inducida por el radical del núcleo aromático. Por lo tanto, los rendimientos de carbonización más altos se obtienen de muestras de lignina en comparación con la muestra de aceite de decantación.

15 Para investigar la interacción entre la lignina y el aceite de decantación, se prepararon varias mezclas de HWL y aceite de decantación y se analizaron mediante TGA (Fig. 3). La Fig. 3 muestra una tendencia clara entre el porcentaje de lignina y el rendimiento de carbonización. En la Fig. 3, DO es línea 1; lignina de Mascoma (HWL) es línea 2; línea 3 es una mezcla de un 50 % de DO y HWL en peso; línea 4 es una mezcla de un 33 % de HWL y un 67 % de DO en peso; línea 5 es una mezcla de un 25 % de HWL y un 75 % en peso de DO, línea 6 es SWKL. Se asumió que si no hubo interacciones entre los dos componentes, entonces la pirólisis de las mezclas generaría un peso de carbonización igual a la suma de los componentes individuales. Sin embargo, este no fue el caso como se muestra en la Tabla 2.

TABLA 2: TGA: Rendimiento de carbonización de mezclas de lignina/aceite de decantación

	Aceite de decantación	HWL	50 % de lignina	33 % de lignina	25 % de lignina
Esperado	NC	NC	18,50	12,87	10,25
Experimental	2,06	35,07	24,52	16,96	14,28
Aumento del % en peso	NC	NC	32,54	31,78	39,32

20 De conformidad con los experimentos de pirólisis individuales de aceite de decantación y HWL de Mascoma, se esperaba que una mezcla 50/50 generara un 18,5 % como carbonización. Sin embargo, se obtuvo un 24,5 % experimentalmente. De hecho, todas las mezclas condujeron a un aumento promedio del 34,6 % en el rendimiento de carbonización. Los resultados indican que las mezclas no siguieron la regla general de las mezclas. Debido a la insolubilidad de lignina en residuos de petróleo, se esperaba que la lignina tuviera un impacto negativo en la morfología y en las características físicas del coque obtenido de la porción de aceite de decantación de la mezcla. En otras palabras, el coque resultante producido a partir de una mezcla de lignina y aceite de decantación sería una mezcla de bio-coque y esponja de coque o coque de petróleo de calidad inferior. Este no fue el caso.

Experimentos de coquización

30 Varias mezclas de HWL, SWKL y aceite de decantación se prepararon y coquizaron en condiciones generalmente usadas para la preparación de coque de aguja de aceite de decantación. Todos los experimentos de coquización que componen mezclas o materias primas individuales se ejecutaron a 475 °C con un tiempo de mantenimiento de 16 horas con una velocidad de calentamiento de 100 °C/hora en 200 psi (1,38 MPa) de N₂. Los rendimientos de coque correspondientes se resumieron en la Tabla 3.

TABLA 3: Rendimientos de producto de pirólisis/Experimentos de coquización

SWKL								
% de lignina en la mezcla	100	50	33	25	20	10	5	Control 100 % DO
% de rendimiento del coque	52,50	55,49	54,76	51,20	55,90	54,28	56,30	55,60
% de volatilidad	47,50	44,51	45,24	48,80	44,10	45,72	43,70	44,40
Rendimiento teórico del coque	NC	54,05	54,58	54,83	54,98	55,29	55,45	NC
HWL								
% de lignina	100	50	33	25	20	10	5	Control 100 % DO
% de rendimiento de coque	52,98	49,51	49,53	54,25	49,77	49,77	47,83	55,60
% de volatilidad	47,02	50,49	50,47	45,75	50,23	497,67	956,60	44,40
Rendimiento teórico	NC	54,29	54,74	54,95	55,08	55,34	55,47	NC

Los rendimientos informados son un porcentaje de dos (2) recorridos ejecutados para cada mezcla. Se calcularon los rendimientos esperados/teóricos en función de los rendimientos obtenidos de los recorridos individuales SWKL. HWL y aceite de decantación a la vez que no se asume interacción molecular entre los componentes individuales de la mezcla. Los rendimientos teóricos y experimentales están relativamente cerca en comparación con los rendimientos teóricos que son apenas más altos. Los rendimientos de coque relativamente altos de lignina condujeron a rendimientos de producto muy similares a los del aceite de decantación puro.

Análisis del producto

Las características y las propiedades físicas de los productos de carbono pueden relacionarse, directamente, con la materia prima usada, su composición y si los materiales se mezclan antes o después de la coquización. Las medidas comunes de estas propiedades son el coeficiente de la expansión térmica (CTE), la resistencia eléctrica y la densidad. Por ejemplo, las propiedades deseadas de electrodos regulares de grafito y aquellos usados en hornos de potencia ultra alta se proporcionan en la Tabla 4. Los datos de CTE proporcionados aquí van en dirección con granos.

TABLA 4: Propiedades de los electrodos de grafito

Propiedad	Electrodo regular	UHP
CTE(10 ⁶ /° C)	0,7-2,7	0,3-10
Densidad a granel g/cc	1,55-1,70	1,60-1,75
Resistencia específica (μΩm)	6,0-10,0	4,0-7,0

Para comparar las propiedades de SWKL/DO y HWL/DO, se prepararon coques; cada mezcla se calcinó, mezcló con alquitrán, extruyó en cañas de grafito de 5,0 pulgadas (13 cm) con un diámetro de 19 mm, se cocinaron y grafitizaron. Cada caña de grafito se analizó con posterioridad, y los resúmenes de ello se brindan en la Tabla 5 y la Tabla 6.

En las condiciones de coquización mencionadas, la caña de aceite de decantación puro mostró un valor de 0,266 ppm/°C entre las temperaturas de 30 y 100 °C. Quedan claro de las tablas 5 y 6 los aumentos de CTE con mayor porcentaje de lignina. En promedio, las mezclas de HWL proporcionaron valores de CTE mayores que aquellos de SWKL. Esto fue inesperado porque SWKL contiene más funcionalidades hidroxilo que HWL, lo que lo hace más reactivo y se esperaba que forme coque con estructuras de grafito menos ordenadas. Se descubrió que hasta un 20 por ciento en peso de SWKL puede incorporarse mientras se mantienen los valores CTE por debajo de 1,0 ppm/°C.

Las correlaciones del porcentaje de lignina y CTE se brindan en las figuras 4 y 5 Los porcentajes en las Tablas 5 y 6 están expresadas en peso.

TABLA 5: Propiedades de cañas de SWKL/DO coquizadas en conjunto

Mezcla	% de lignina	CTE (ppm/° C)	Resistencia específica (μΩm)	Densidad a granel g/cc	Densidad real g/cc
SWKL/DO	50	5,856	18,18	1,52	2,01
SWKL/DO	33	2,639	10,57	1,57	2,091
SWKL/DO	25	1,415	10,76	1,54	1,903
SWKL/DO	20	0,678	10,12	1,50	2,14
SWKL/DO	10	0,390	9,02	1,48	2,15
SWKL/DO	5	0,266	9,4	1,45	2,151
DO	0	0,238	9,77	1,46	2,211

TABLA 6: Propiedades de cañas de HWL/DO coquizadas en conjunto

Mezcla	% de lignina	CTE (ppm/° C)	Resistencia específica (μΩm)	Densidad a granel g/cc	Densidad real g/cc
HWL/DO	50	4,692	26,04	1,50	1,989
HWL/DO	33	4,668	13,53	1,60	2,111
HWL/DO	25	2,192	10,22	1,58	2,143
HWL/DO	20	1,596	11,06	1,50	2,125
HWL/DO	10	0,665	10,52	1,47	2,147
HWL/DO	5	0,339	10,27	1,44	2,141
DO	0	0,238	9,77	1,46	2,211

5 La hipótesis de que la lignina interrumpe la integración de la mesofase en dominios grandes de estructuras gráficas altamente ordenadas y resulta en la esponja de coque se probó mediante la preparación/pirolización del coque de lignina y el coque a base de aceite de decantación, por separado. Asimismo, cada lote se calcinó por separado en condiciones idénticas a aquellas utilizadas para las muestras copirrolizadas. La harina de coque calcinado también se trituró y mezcló en la relación deseada antes de la preparación de la caña de coque correspondiente. Las cañas de coque preparadas se cocinaron y grafitizaron en procedimientos idénticos mencionados anteriormente.

TABLA 7: Propiedades de cañas de coque de HWL/DO pirolizadas por separado

Mezcla	% de lignina	CTE (ppm/° C)	Resistencia específica (μΩm)	Densidad real g/cc
HWL/DO	50	1,55	29,25	1,24
HWL/DO	25	0,93	14,96	1,39
HWL/DO	20	0,77	12,76	1,43
HWL/DO	10	0,46	10,34	1,46
HWL/DO	5	0,336	9,78	1,46
DO	0	0,238	9,77	1,46

5 Queda claro a partir de la tabla 7 y la figura 6 que valores de CTE notoriamente más bajos pueden obtenerse a partir de la preparación de electrodos de grafito con coques mixtos de lignina/DO en lugar de coques conjuntos. Aunque en concentraciones menores que un 10 % de cañas producidas con coques conjuntos, exhibieron un CTE ligeramente mayor. Sin embargo, es interesante remarcar que el efecto sobre la resistencia específica permanece relativamente intacto mientras que la «densidad a granel» disminuye ligeramente. El empleo de este método de preparación contempla la incorporación de un 25 % de lignina mientras se mantiene el CTE por debajo de 1 ppm/°C. Para otros productos específicos que requieren valores de CTE más altos y mayor densidad, la copirólisis es un método más adecuado de preparación de coque.

TABLA A PARA LA FIGURA 7 - porcentajes en peso

(1)	90 % de DO	10 % de HWL
(2)	95 % de DO	5 % de HWL
(3)	80 % de DO	20 % de HWL
(4)	67 % de DO	33 % de HWL
(5)	50 % de DO	50 % de HWL
(6)	25 % de DO	75 % de HWL
(7)	33 % de DO	67 % de HWL
(8)	0 % de DO	100 % de HWL

10 Sin estar limitados por una teoría particular, se cree que el cambio en las propiedades de los artefactos de grafito con un porcentaje en aumento de lignina se atribuye a la formación de estructuras de carbono turbostrático menos ordenadas. Un examen de las muestras calcinadas y grafitizadas mediante XRD brindó datos sobre este fenómeno. Se observó que el porcentaje creciente de lignina conduce a un aumento pronunciado del pico de difracción (d_{002}) en mezclas calcinadas y grafitizadas. El análisis XRD de HWL y SWKL calcinados se muestra en las figuras 7 y 8, respectivamente. Todos los porcentajes están expresados en peso.

TABLA B PARA LA FIGURA 8 - porcentajes en peso

(1)	90 % de DO	10 % de SWKL
(2)	95 % de DO	5 % de SWKL
(3)	80 % de DO	20 % de SWKL
(4)	75 % de DO	25 % de SWKL
(5)	67 % de DO	33 % de SWKL
(6)	50 % de DO	50 % de SWKL

15 Aunque dos picos distintos correspondientes a los carbonos grafiticos y turbostráticos no están presentes, se asume

que los picos que se muestran son un producto de la fusión de los picos individuales. Esto deriva en una ampliación del pico con un mayor porcentaje de lignina. Los valores 2θ de las mezclas se enfocan en el valor de $26,54^\circ$ informado para el pico (d_{002}) de grafito con un promedio de d_{002} de $3,46 \text{ \AA}$. El análisis XRD de lignina calcinada, coques que contienen porcentajes de lignina mayores que alturas de pico de un 50 % de valor insignificante (Fig. 7). Es interesante remarcar que la mezcla que contiene un 10 % de lignina muestra una intensidad pico mayor que un 5 % de mezcla de lignina (Fig. 7). Se observó el mismo fenómeno para las mezclas calcinadas de SWKL también (Fig. 8).

La Fig. 9 muestra una correlación entre la intensidad pico (d_{002}) y los valores CTE correspondientes. Se espera que en concentraciones mayores que un 50 % de HWL, los valores CTE alcancen un límite, en donde el CTE ya no aumente con un porcentaje de lignina más alto.

El análisis XRD de las cañas grafitizadas se resume en la Tabla 8 y se muestra en la Fig. 10 para cañas de coque. Los valores obtenidos para 2θ y d_{002} abordan los valores teóricos para el grafito.

TABLA C PARA LA FIGURA 10 - porcentajes en peso

(1)	95 % de DO	5 % de HWL/DO
(2)	90 % de DO	10 % de HWL/DO
(3)	80 % de DO	20 % de HWL/DO
(4)	75 % de DO	25 % de HWL/DO
(5)	67 % de DO	33 % de HWL/DO
(6)	50 % de DO	50 % de lignina

TABLA 8 Análisis XRD de cañas grafitizadas de HWL/DO

% de lignina	Altura pico	CTE (ppm/° C)	2θ	$d_{002}(\text{\AA})$
50	7777	4,692	26,417	3,431
33	17581	4,668	26,368	3,373
25	51109	2,192	26,439	3,369
20	73372	1,596	26,403	3,373
10	103413	0,665	26,419	3,371
5	112669	0,238	26,422	3,371

De manera similar a los coques calcinados, hubo una correlación evidente entre la altura pico y el CTE en las cañas grafitizadas (Fig. 11 y Tabla 8). Las mezclas que contienen más de un 25 % de lignina muestran una altura pico insignificante que es característica de un ordenamiento estructura amorfo y cristalinidad de los coques que exhiben resistividad eléctrica extremadamente alta y valores de CTE.

Debe tenerse en cuenta que la discrepancia en la figura 7, en virtud de la cual la mezcla que contiene un 10 % de lignina mostró una intensidad pico 2θ mayor que la mezcla que contiene un 5 % de lignina no se repite en el análisis XRD de cañas grafitizadas (Fig. 10).

Las mezclas que contienen varios porcentajes en peso de HWL, SKWL y aceite de decantación se prepararon y pirolizaron en condiciones diseñadas para la preparación de coque de petróleo de alta calidad. Se examinaron los efectos del porcentaje de lignina en el rendimiento, CTE, resistencia específica y densidad. El análisis XRD mostró correlaciones claras entre la intensidad pico d_{002} , y CTE en coques calcinados como en cañas de grafito. También se demostró que se obtienen valores CTE mucho menores de las cañas de coque preparadas de mezclas de lignina y DO pirolizadas de manera individual en comparación con mezclas co-coquizadas. Se descubrió que al menos hasta un veinte por ciento (20 %) en peso de SWKL se puede incorporar en mezclas con DO mientras se mantienen los valores de CTE por debajo de $1,0 \text{ ppm/}^\circ\text{C}$ empleando co-coquización y al menos un veinticinco por ciento (25 %) en peso de mezclas de lignina/DO prepirolizadas.

La descripción anterior pretende permitir que el entendido en la técnica practique la invención. No pretende detallar todas las variaciones y modificaciones posibles que se tornarán evidentes para un trabajador especializado al leer la descripción.

Por lo tanto, aunque se han descrito realizaciones particulares de la presente invención de un método nuevo y útil para producir fibra de carbono, no se pretende que las referencias sean interpretadas como limitaciones al alcance de esta invención excepto como se establece en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir un artículo de grafito con un conjunto deseado de propiedades, que comprende

a) mezclar una primera cantidad de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla verde;

5 b) formar la mezcla verde crea en una forma deseada, lo que forma un artículo ecológico;

c) carbonizar y grafitizar el artículo ecológico,

donde la segunda cantidad comprende en peso al menos un 0,01 por ciento a menos de un 50 por ciento de una cantidad total de coque usada para producir el artículo de grafito.

10 2. El método de la reivindicación 1, donde el producto de petróleo comprende al menos un aceite de decantación, alquitrán a base de aceite de decantación, alquitrán de petróleo y combinaciones de estos.

3. Un método para producir un artículo ecológico que comprende:

a) mezclar una primera cantidad de material precursor de coque derivado de un producto de petróleo con una segunda cantidad de material precursor de coque derivada de lignina, lo que permite formar una mezcla precursora;

15 b) coquizar la mezcla de precursor formando así un coque; y

c) formar el coque en una orientación deseada usando una técnica de formación,

donde la segunda cantidad del material precursor de coque derivado de lignina comprende en peso al menos un 0,01 por ciento a menos de un 50 por ciento de una cantidad total de material precursor usada para producir el coque.

20 4. El método de la reivindicación 3, donde la primera cantidad de material precursor de coque derivado del producto de petróleo comprende al menos un aceite de decantación, alquitrán a base de aceite de decantación, alquitrán de petróleo y combinaciones de estos.

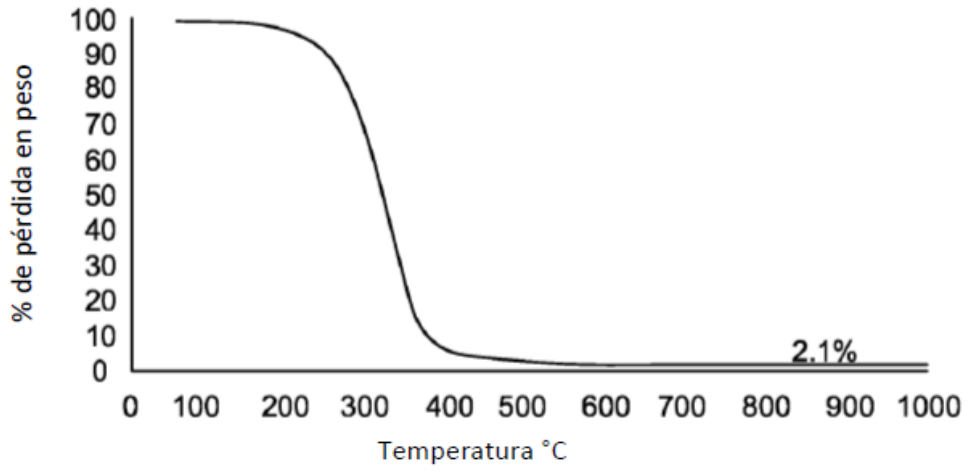


Figura 1

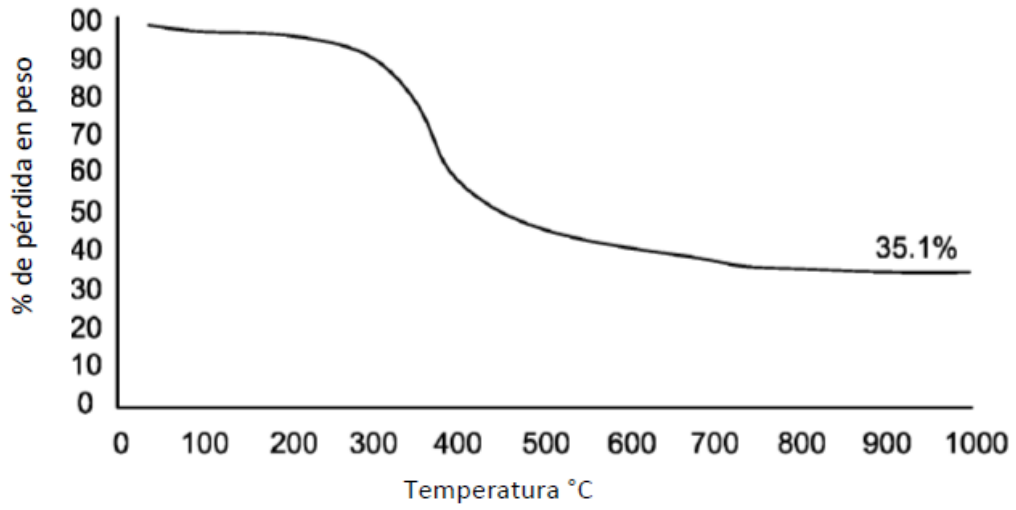


Figura 2

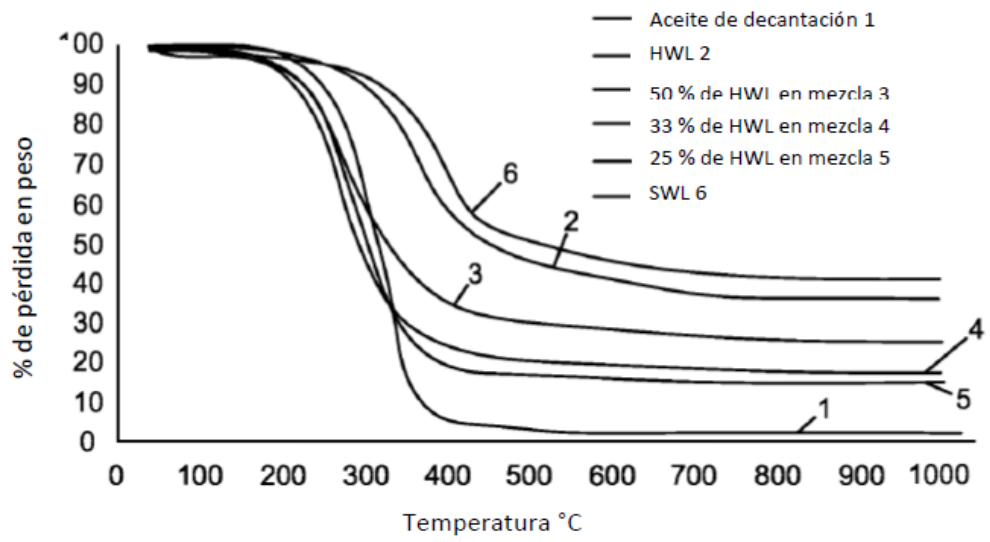


Figura 3

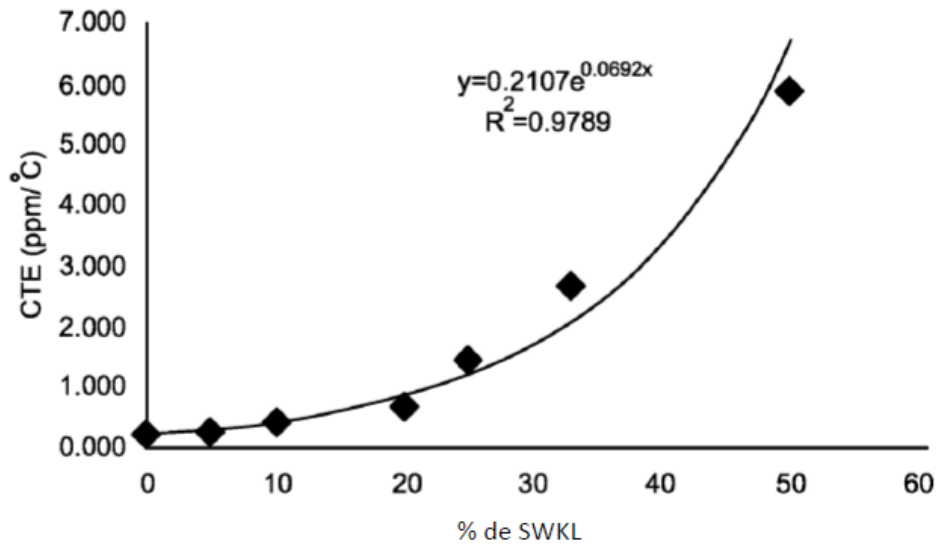


Figura 4

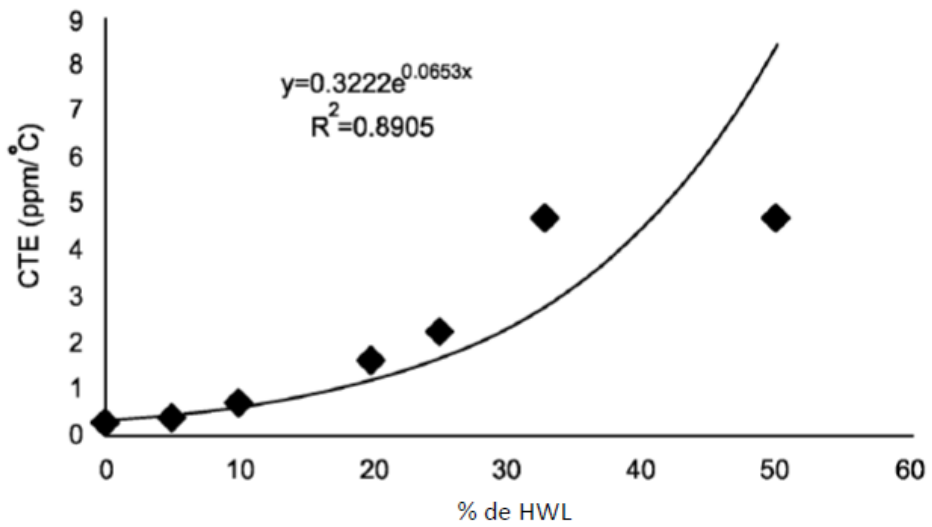


Figura 5

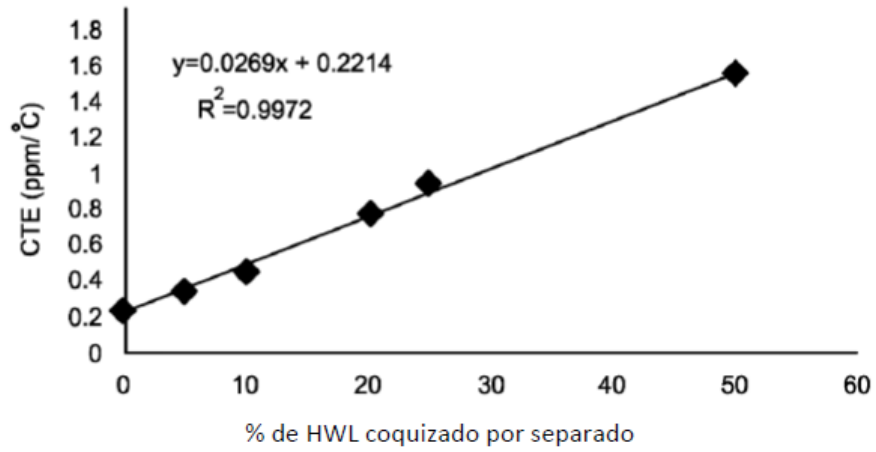


Figura 6

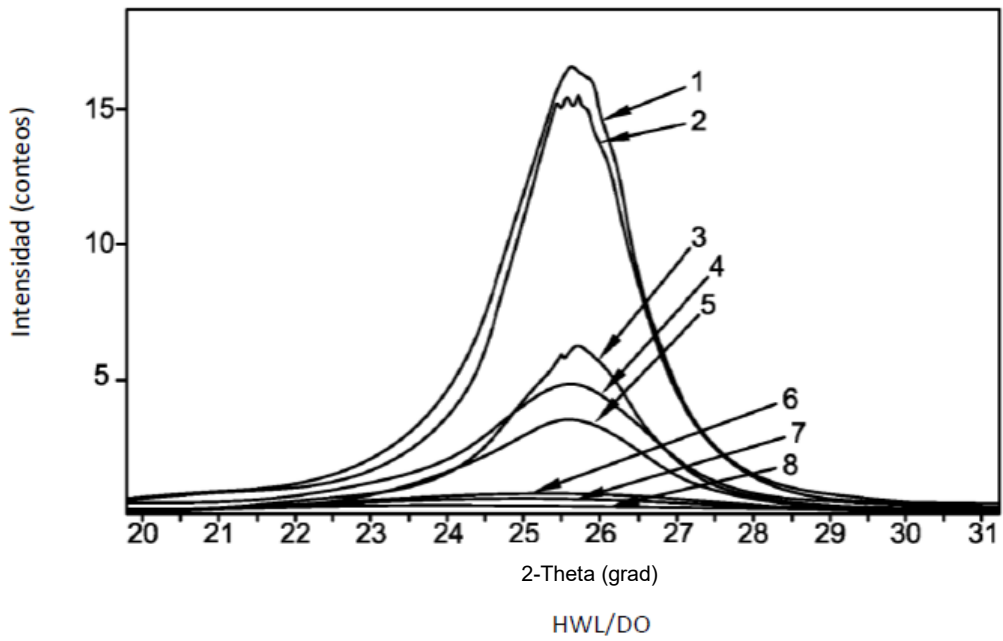
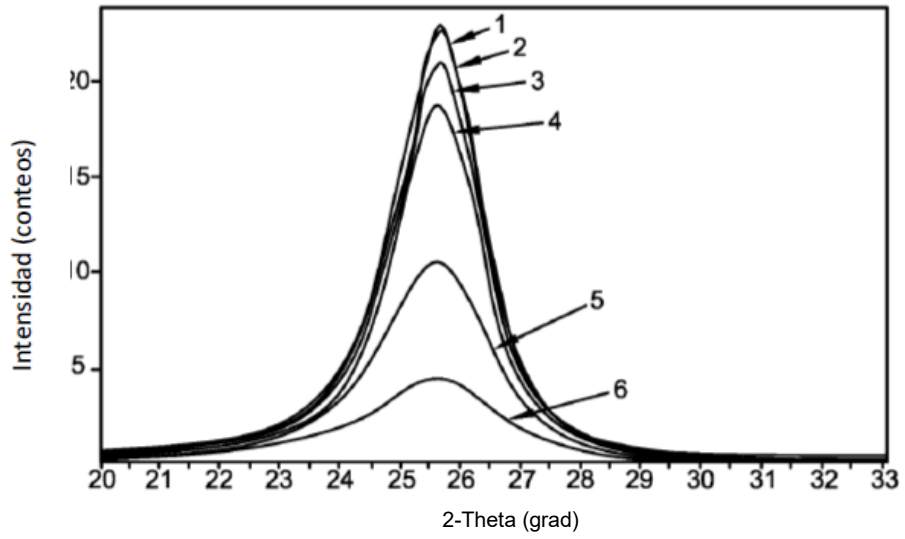


Figura 7



SWKL/DO

Figura 8

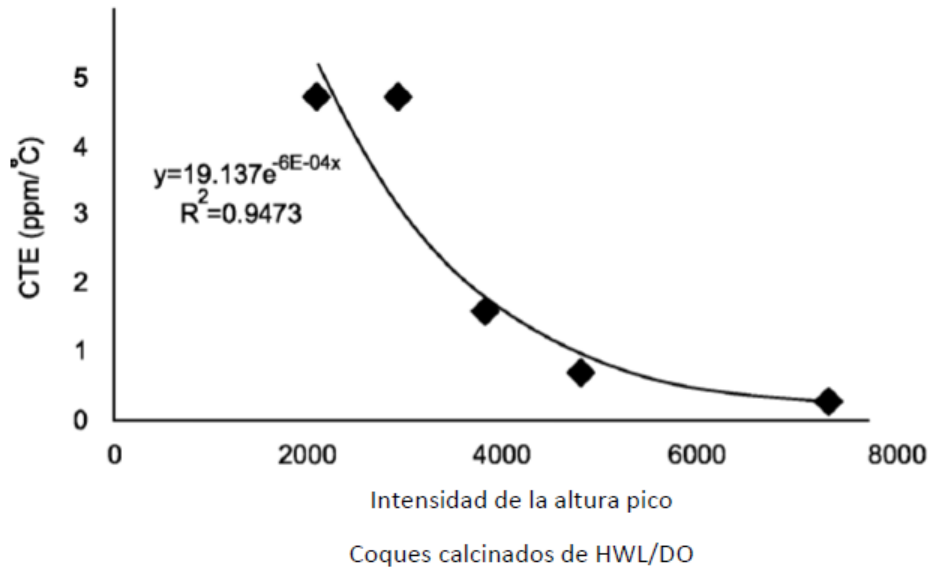
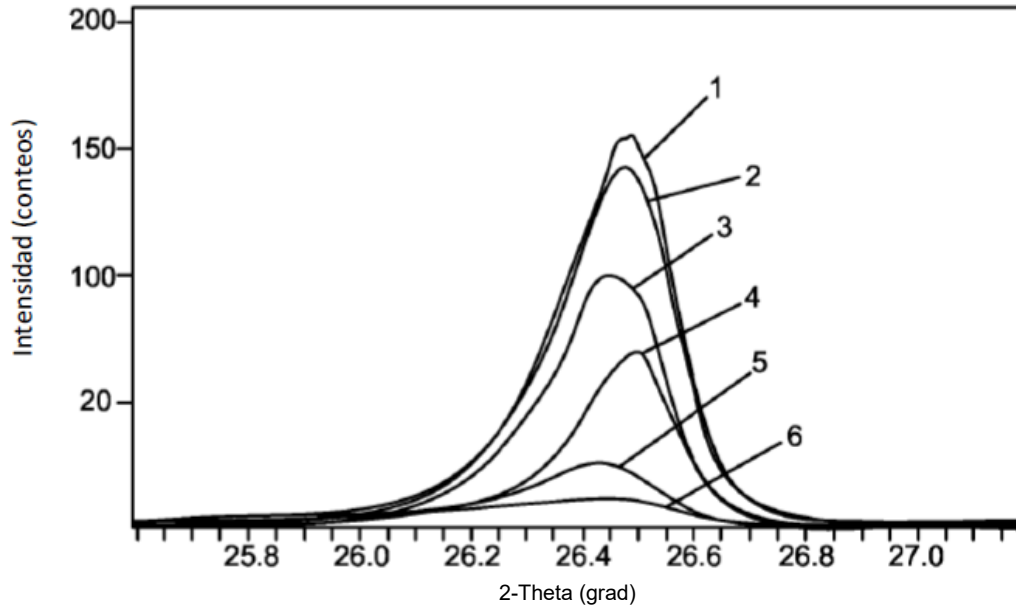


Figura 9



HWL/DO

Figura 10

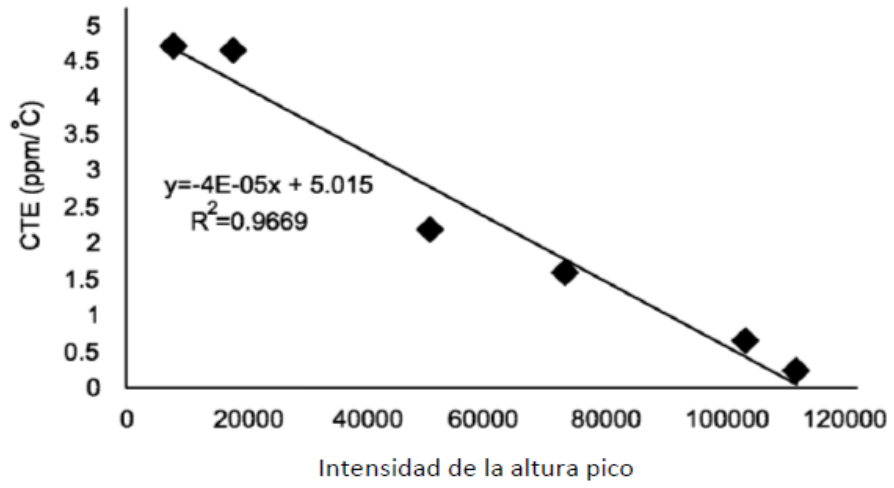


Figura 11