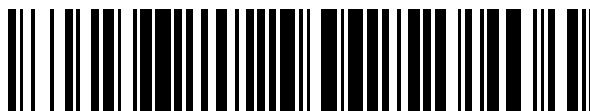


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 934**

51 Int. Cl.:

C10B 57/04 (2006.01)

C10B 55/00 (2006.01)

C10G 67/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2009 PCT/US2009/044051**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009 WO09148792**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009 E 09758953 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.09.2018 EP 2291486**

54 Título: **Coque de aguja con puffing reducido a partir de aceite decantado**

30 Prioridad:

03.06.2008 US 132222

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

16.11.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MILLER, DOUGLAS J.;
CHANG, CHING-FENG;
TOMASEK, AARON;
SHAO, RICHARD L. y
LEWIS, IRWIN C.**

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 689 934 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

Coque de aguja con puffing reducido a partir de aceite decantado

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

ANTECEDENTES

- 5 Los electrodos de carbono, especialmente electrodos de grafito, se utilizan en la industria de acero para fusionar los metales y los ingredientes complementarios utilizados para formar acero en hornos electromagnéticos. El calor necesario para fundir metal de sustrato se genera mediante la transmisión de corriente a través de una pluralidad de electrodos y la formación de un arco entre los electrodos y el metal. Se suelen utilizar las corrientes en exceso de 100.000 amperes.
- 10 Los electrodos se fabrican típicamente a partir de coque de aguja, un grado de coque que tiene una microestructura anisotrópica, acicular. Para crear electrodos de grafito que pueden soportar un rendimiento de energía ultra alto, el coque de aguja debe tener una resistencia eléctrica baja y un coeficiente bajo de expansión térmica (CTE) a la vez que puede producir un artículo de resistencia relativamente alta con la grafitización.
- 15 Las propiedades específicas del coque de aguja pueden estar determinadas a través del control de las propiedades del proceso de coquización en donde la materia prima de carbono se convierte en coque de aguja. Típicamente, el nivel de grado del coque de aguja es una función del CTE en un rango de temperatura determinado. Por ejemplo, un coque de aguja prémium se suele clasificar como que tiene un CTE promedio entre aproximadamente 0,00 y aproximadamente $0,30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ sobre un rango de temperatura que oscila entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 100°C mientras que el coque de grado regular tiene un CTE promedio de aproximadamente 0,50 a aproximadamente $5,00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en un rango de temperatura entre aproximadamente 30°C y aproximadamente 100°C .
- 20 Para evaluar el CTE de un coque, se calcina en primer lugar a una temperatura de aproximadamente 1.000 a 1.400°C . Posteriormente se mezcla con un aglutinante de resina fundida y la mezcla de resina/coque se extruye para formar un electrodo verde. Posteriormente el electrodo se hornea a aproximadamente 800 - 900°C y se calienta de 2800 - 3400°C para producir la grafitización. El CTE se mide en el electrodo grafitizado utilizando un dilatómetro o el método de capacidad (el método de capacidad se describe en la publicación titulada "Capacitance Bridge Measurements of Thermal Expansion", presentada en la Conferencia Internacional del Carbono de 1986 en Baden-Baden, Alemania). El procedimiento para evaluar el CTE del coque se encuentra en la publicación de E. A. Heintz, Carbon Volumen 34, pp. 699-709 (1996).
- 25 Además de un CTE bajo, un coque de aguja adecuado para la producción de electrodos de grafito debe tener un contenido muy bajo de azufre y nitrógeno. El azufre y el nitrógeno en el coque generalmente permanecen después de la calcinación y son removidos por completo únicamente durante el proceso de grafitización a alta temperatura.
- 30 El coque de aguja derivado del petróleo se produce utilizando materia prima de aceite decantado. El aceite decantado es la fracción residual del tratamiento catalítico de un destilado de petróleo (gasóleo). Se suele utilizar un tratamiento con hidrógeno y un catalizador para tratar el aceite decantado o un destilado precursor para remover el azufre y reducir el puffing efectivo del coque. Sin embargo, dichos tratamientos solo tienen un efecto muy limitado en la remoción del nitrógeno. Los altos niveles de nitrógeno en el aceite decantado resultarán en el puffing de coque durante la grafitización.
- 35 Si el coque de aguja contiene una concentración de nitrógeno muy alta y azufre, el electrodo experimentará «puffing» con la grafitización. Puffing es la expansión irreversible del electrodo, que crea grietas o huecos en el electrodo y disminuye la integridad estructural del electrodo, así como altera drásticamente su resistencia y densidad.
- 40 El grado de puffing se correlaciona generalmente con el porcentaje de nitrógeno y azufre presente en el coque de aguja. Tanto los átomos de nitrógeno como de azufre se unen al carbono en la materia prima a través de un enlace covalente típicamente en una disposición de anillo. El enlace nitrógeno-carbono y azufre-carbono es considerablemente menos estable que el enlace carbono-carbono en entornos a alta temperatura y se quebrará con el calentamiento. Esta ruptura del enlace resulta en la rápida evolución del nitrógeno y el azufre que contienen gases durante el calentamiento a alta temperatura, lo que deriva en el puffing físico del coque de aguja. Otra fuente del puffing puede ser la ruptura de azufre en enlaces de azufre.
- 45 Se ha intentado una variedad de métodos para reducir el puffing del coque de aguja durante el proceso de grafitización, la mayoría dirigidos a los efectos del azufre. Los enfoques utilizados incluyen el tratamiento de la materia prima de coque de aguja con un catalizador e hidrógeno para remover azufre antes de la coquización o la introducción de aditivos químicos en el coque que inhiben el proceso de puffing.
- 50 Uno de los enfoques ha sido el uso de un aditivo inhibidor en la materia prima inicial o la mezcla de coque antes de la grafitización en un cuerpo de electrodos. La patente de Estados Unidos No. 2,814,076 describe la adición de una sal alcalina-metálica para inhibir el puffing. Las sales se agregan de inmediato antes de la grafitización de un electrodo.
- 55 Notablemente, se agrega carbonato de sodio impregnando el artículo a través de una solución de carbonato de sodio.

La patente de Estados Unidos No. 4,312,745 también describe el uso de un aditivo para reducir el puffing de coque que contiene azufre. Los compuestos de hierro, como óxido de hierro, se agregan a la materia prima que contiene azufre y el coque se produce a través de un proceso de coquización demorado. Sin embargo, el uso de los inhibidores puede afectar el coque; uno de los efectos es un aumento en el CTE del coque.

- 5 Orac et al. (patente de Estados Unidos No. 5,118,287) divulga la adición de un metal alcalino o alcalinotérreo en el coque a un nivel de temperatura por encima de aquél donde el aditivo reacciona con carbono pero debajo del límite del puffing para evitar el puffing.

- Jager (patente de Estados Unidos No. 5,104,518) describe el uso de sulfonato, carboxilato o fenolato de un metal alcalinotérreo en un alquitrán mineral antes de la etapa de coquización para reducir el puffing de nitrógeno en el rango de temperatura de 1400°C a 2000°C. Jager et al. (patente de Estados Unidos No. 5,068,026) describe el uso de los mismos aditivos en una mezcla de coque/alquitrán antes de la cocción y la grafitización, nuevamente para reducir el puffing a base de nitrógeno.

- 15 Se han hecho otros intentos para impedir el puffing de electrodos, a través del uso de aditivos de carbono o varias técnicas de hidro-remoción. En la patente de Estados Unidos No. 4,814,063, Murakami et al. describe la creación de un coque de aguja mejorado a través de la hidrogenación de material de inicio en presencia de un catalizador de hidrogenación. Posteriormente, el producto hidrogenado se somete a un craqueo térmico y el producto se corta en diferentes fracciones. En la publicación de patente de Japón 59-122585, Kaji et al. describen la hidrorrefinación de un alquitrán en presencia de un catalizador de hidrogenación para remover nitrógeno y azufre, seguido de la coquización del alquitrán para producir un coque de aguja con puffing reducido.

- 20 Goval et al. (patente de Estados Unidos No. 5,286,371) describen el paso de materia prima a través de una zona de reacción con hidrotatamiento para producir un producto residual hidrotatado donde el producto se puede someter a un proceso de extracción del disolvente.

Didchenko et al. (patente de Estados Unidos No. 5,167,796) describen el uso de un catalizador de hidrotatamiento con granulometría alta con hidrógeno para remover azufre de un aceite decantador de petróleo antes de la coquización.

- 25 Desafortunadamente, el coque de aguja producido por la técnica anterior suele no tratar los problemas del nitrógeno que queda en el coque de aguja que se debe grafitizar en un electrodo. Los aditivos utilizados para reducir las características de puffing del coque de aguja contrarrestan los componentes de azufre que de lo contrario se liberarían del coque de aguja pero falla en prevenir puffing que resulta de los componentes de nitrógeno.

- 30 Por lo tanto se desea un proceso para producir coque de aguja con puffing reducido que no requiere el uso de aditivos inhibidores de puffing. Es más, se ha descubierto que se necesita un proceso que es superior en la remoción de nitrógeno de una materia prima para la producción de coque de aguja que se grafitizará en un artículo de electrodo para producir electrodos con puffing reducido de alta resistencia. También se desea el coque de aguja con puffing reducido con menor contenido de nitrógeno para la producción de electrodos de grafito.

DESCRIPCIÓN BREVE

- 35 La presente invención proporciona un proceso que es capaz especialmente de reducir el contenido de nitrógeno de materia prima de aceite decantado para crear un coque de aguja con puffing reducido. El proceso inventivo proporciona un método donde no se necesitan aditivos o etapas de hidrogenación a temperatura alta para remover el nitrógeno de la materia prima de aceite decantado en el proceso de producción de coque de aguja. El coque de aguja con puffing reducido resiste la expansión durante la grafitización y brinda artículos de electrodo con características mejoradas de densidad y resistencia, una combinación de características de coque de aguja no vistas aquí. Asimismo, el proceso inventivo para producir coque de aguja proporciona un coque de aguja con puffing reducido a partir de aceite decantado sin los gastos excesivos de hidrógeno y energía térmica.

- 45 Más particularmente, el proceso inventivo reduce el nitrógeno presente en la materia prima de aceite decantado mediante un sistema de remoción de nitrógeno. El sistema de remoción de nitrógeno comprende un separador de absorción donde los componentes de nitrógeno se pueden remover de la materia prima de aceite decantado. Los sistemas de remoción del nitrógeno permiten que la corriente de materia prima de aceite decantado que ingresa tenga un contenido de nitrógeno entre aproximadamente un 0,3% en peso y aproximadamente un 2% en peso y produzca un producto de coque de aguja calcinada final que tiene un contenido de nitrógeno entre aproximadamente un 0,03% y aproximadamente un 0,2% en peso. Una característica importante de este proceso inventivo es la capacidad del proceso de remoción de nitrógeno de funcionar en un rango amplio de temperaturas. Específicamente, el sistema de remoción de nitrógeno puede funcionar en condiciones ambiente así como a temperaturas estándar requeridas para el flujo de materia prima de aceite decantado. Para la remoción de nitrógeno, la materia prima de aceite decantado puede fluir a través de una variedad de diseños de sistema, que incluyen lechos de absorción y columnas múltiples dispuestas para el tratamiento continuo de la materia prima de aceite decantado mientras la columna está desactivada.

- 55 El sistema de remoción de nitrógeno inventivo para producir carbono de coque de aguja con puffing reducido debería utilizar un método de remoción de nitrógeno que puede funcionar sin la adición de energía térmica en exceso o gas hidrógeno para facilitar la remoción de nitrógeno de la materia prima de aceite decantado. El sistema de remoción de

nitrógeno incluye un artículo de carbono activado como el elemento principal de remoción del nitrógeno del sistema de remoción del nitrógeno. El artículo de carbono activado actúa para unir y remover, físicamente, los componentes que contienen nitrógeno a partir de materia prima de aceite decantado a medida que la materia prima pasa a través del sistema de remoción del nitrógeno.

- 5 Alternativamente, el sistema de remoción de nitrógeno puede contener fibras de carbono activado, que reducen óptimamente el contenido de nitrógeno de la materia prima de aproximadamente un 0,03% a aproximadamente un 0,2% en peso.

10 Asimismo, se ha descubierto que es altamente ventajoso tener un sistema de restauración para el sistema de remoción del nitrógeno. El sistema de restauración actúa para regenerar las propiedades de remoción del sistema de remoción del nitrógeno, a través de la separación del nitrógeno del sistema de remoción. En sistemas de remoción del nitrógeno que incorporan una estructura de carbono activado, el sistema de restauración remueve los componentes que contienen nitrógeno del sistema poral interno del carbono activado. Alternativamente, en los sistemas de remoción de nitrógeno que incorporan absorbentes de alúmina o a base de sílice, el sistema de restauración remueve los componentes de nitrógeno de los sitios de absorción activos, y libera así los sitios activos para una futura absorción del nitrógeno.

15 La materia prima de aceite decantado colocada en la columna de remoción del nitrógeno debería estar relativamente libre de ceniza dado que los componentes de ceniza podrían evitar la formación de coque de aguja con un coeficiente bajo de expansión térmica.

20 Después que la materia prima de aceite decantado sale de la columna de remoción del nitrógeno, la materia prima ingresa en una unidad de hidrodesulfuración para la remoción del exceso de azufre que existe en el aceite decantado. La hidrodesulfuración, como se conoce en la técnica, es un método común de utilización de una corriente de hidrógeno y catalizador para remover los componentes de azufre del producto a base de petróleo.

25 Con posterioridad a la hidrodesulfuración, el aceite decantado ingresa en una unidad de coquización demorada para la conversión de la materia prima de aceite decantado tratado en coque de aguja. La coquización demorada, como se conoce en la técnica, es el proceso de craqueo térmico en donde la materia prima de aceite decantado líquido se convierte en el coque de aguja sólido. La coquización demorada de la materia prima de aceite decantado con puffing reducido debería ser un proceso continuo o semi-continuo en lote, donde se utilizan varios tambores de coque de aguja para que un tambor siempre tenga materia prima.

30 Un objeto de la invención es un proceso para crear coque de aguja con puffing reducido que se empleará en aplicaciones como la producción de electrodos de grafito.

Otro objeto de la invención es un proceso para crear un coque de aguja con puffing reducido que tiene un sistema de reducción de nitrógeno que incorpora carbono activado como un agente absorbente de nitrógeno.

35 Estos aspectos y otros serán evidentes para un entendido en la técnica con la revisión de la siguiente descripción y se pueden lograr al proporcionar materia prima de aceite decantado que tiene un contenido de nitrógeno promedio entre aproximadamente un 0,3% y aproximadamente un 2% en peso y al tratar la materia prima de aceite decantado con un sistema de remoción de nitrógeno en condiciones relativamente leves a temperaturas no mayores que 140°C. El proceso inventivo reduce, ventajosamente, el contenido de nitrógeno de la materia prima de aceite decantado de aproximadamente un 0,03% a aproximadamente un 0,2% en peso, lo que permite que la materia prima se convierta en coque de aguja con puffing reducido.

40 El proceso inventivo utiliza un sistema de remoción de nitrógeno con un carbono activado como agente absorbente. Dichos aditivos ya están disponibles de fuentes comerciales como Aldrich Chemical Co. y se han utilizado para las separaciones cromatográficas y para separar heterocíclicos de gasóleo derivado del petróleo (Y. Sano et al., Fuel 84, 903 (2005)).

45 Se debe entender que la descripción general como la siguiente descripción detallada brindan realizaciones de la invención y, cuando se leen junto con el dibujo que acompaña, pretenden proporcionar un panorama general o marco de entendimiento de la naturaleza y el carácter de la invención según se reivindica.

DESCRIPCIÓN BREVE DEL DIBUJO

La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del proceso para producir un coque de aguja con puffing reducido a partir de materia prima de aceite decantado.

50 DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

55 El coque de aguja con puffing reducido se prepara a partir de aceite decantado de craqueo catalítico fluido, el cual contiene hasta aproximadamente un 0,4% en peso de ceniza. Se conoce a la ceniza como un contaminante de naturaleza no carbonácea con un rango de granulometría. Los componentes de ceniza típicos en el aceite decantado son partículas catalizadoras que quedan del proceso de craqueo utilizado en la producción de aceite decantado. En la producción de coque de aguja, el contenido de ceniza debería reducirse a medida que la ceniza en exceso resulta

en un aumento del coeficiente de la expansión térmica del producto de coque de aguja final.

Respecto de la Figura 1, el aceite decantado que contiene ceniza fluye hacia el sistema de reducción de ceniza (no se muestra) para la remoción de una porción significativa de ceniza. Como los entendidos en la técnica saben, los sólidos de ceniza se pueden remover del aceite decantado a través de una variedad de métodos. Estos métodos incluyen un sistema de filtración donde el aceite decantado pasa a través de un filtro de membrana o un sistema de centrifugación a alta velocidad donde la fuerza centrífuga se utiliza para separar la ceniza. Un método adicional incluye la utilización de campos eléctricos de alto voltaje que polarizan las partículas de ceniza lo que permite su captura del aceite decantado. El aceite decantado inicial puede tener un contenido de ceniza entre aproximadamente un 0,1% y un 0,4% en peso antes del tratamiento por el sistema de reducción de ceniza. A través del tratamiento del sistema de reducción de ceniza 12 que utiliza uno o más de los métodos anteriores, el aceite decantado reducido en ceniza 14 tendrá un porcentaje de ceniza en peso menor que aproximadamente un 0,01%, más preferentemente debajo de aproximadamente un 0,006%, más preferentemente debajo de aproximadamente un 0,003%.

Con el tratamiento del sistema de reducción de ceniza, el aceite decantado reducido en ceniza 14 está dirigido al sistema de remoción de nitrógeno 16. Como es necesario para el sistema de remoción específico de nitrógeno 16, el aceite decantado reducido en ceniza 14 puede calentarse o enfriarse para facilitar la mejor remoción posible de los componentes de nitrógeno durante el procesamiento en el sistema de remoción del nitrógeno 16. Específicamente, se puede utilizar un calentamiento leve para disminuir la viscosidad del aceite decantado y lograr un mejor contacto entre el aceite y las superficies reactivas en el sistema de remoción del nitrógeno; sin embargo, dicho calentamiento no es necesario para la actividad adecuada del sistema de remoción de nitrógeno.

En una realización, el sistema de remoción de nitrógeno 16 comprende una columna cargada con un material de remoción de nitrógeno que es carbono activado.

La disposición de la columna puede incluir una o más columnas en una disposición paralela. Las múltiples columnas son ideales que cuando se apaga, el sistema de remoción de nitrógeno 16 aún puede seguir funcionando.

En una alternativa, las columnas de separación en el sistema de remoción del nitrógeno son del tipo (estáticas) de lecho fijo. En estos reactores, el material de remoción del nitrógeno se fija y la columna se debe llevar fuera de línea del procesamiento del aceite decantado para remover o regenerar el material de remoción del nitrógeno. En otra alternativa, las columnas en el sistema de remoción de nitrógeno son del tipo de lecho móvil. En los sistemas del tipo lecho móvil, la unidad contiene un lecho fluidizado de material de remoción de nitrógeno donde el material se remueve continuamente y se agrega para mantener la actividad deseada del sistema de remoción del nitrógeno.

Un tipo de material de remoción del nitrógeno es un carbono activado, carbono que ha sido tratado para poseer un sistema de poros ramificados a lo largo de la estructura de carbono, lo que resulta en un área de superficie específica interna grande. Específicamente, el carbono activado en el sistema de remoción del nitrógeno 16 puede tener un área de superficie mayor que 200m²/g, con límites superiores hasta y por encima de aproximadamente 3000 m²/g. Dicho carbono activado para el sistema de remoción del nitrógeno 16 se puede crear a partir de una variedad de fuentes orgánicas, que incluyen a modo no taxativo, maderas duras, carbón y productos de coque, materiales celulósicos, y resinas poliméricas. Asimismo, el carbono activado puede ser fibras de carbono activado en lugar del carbono activado típico en formación granular. Típicamente, el carbono activado tendrá una distribución poral trimodal de microporos, mesoporos, y macroporos, con un tamaño de poros que oscila entre menos de 2 nanómetros para microporos y más de 50 nm para macroporos.

El medio principal de remoción de componentes de nitrógeno del aceite decantado reducido en ceniza en el sistema de remoción de nitrógeno 16 es a través de la absorción por carbono activado. Las dos consideraciones físicas principales del carbono activado a considerar en la mejor selección de carbono activado para la absorción de componentes de nitrógeno a partir de aceite decantado son el área de superficie total y la estructura de poros. Una gran superficie total del carbono activado permite la disponibilidad de más sitios activos para la interacción con componentes de nitrógeno del aceite decantado reducido en cenizas 14. Además, tanto los macroporos como los mesoporos del carbono activado evitan mecánicamente que las partículas sean absorbidas en el sistema de poros ramificados del carbono activado, a la vez que permiten moléculas más pequeñas en los microporos internos. El tamaño de los poros limita, físicamente, la granulometría de la molécula que puede alcanzar los microporos internos del carbono activado y por ende, ser removidos del aceite decantado reducido en ceniza 14. Los componentes que contienen nitrógeno, en el aceite decantado reducido en ceniza 14, son suficientemente pequeños en tamaño molecular para alcanzar los microporos del carbono activado y quedar retenidos y ser removidos del aceite decantado reducido en ceniza 14.

Aunque cualquier forma de carbono activado es efectiva en la remoción de nitrógeno de conformidad con la presente invención, se ha descubierto que el carbono activado con pH neutro es especialmente efectivo. Asimismo, en otra realización del uso del carbono activado en el sistema de remoción de nitrógeno 16, se emplea un carbono activado lavado con ácido (o parcialmente neutralizado) o carbono activado con grupos funcionales de superficie que tienen una afinidad con nitrógeno alta, en sustitución del carbono activado con pH neutro, o en combinación con ellos. «Carbono activado» significa, en la presente, carbonos activados en general o cualquier carbono activado o carbonos activados con pH neutro, carbono activado lavado con ácido o parcialmente neutralizado, carbono activado con grupos

funcionales de superficie o combinaciones de estos.

El uso de un carbono activado lavado con ácido o parcialmente neutralizado puede ser más efectivo en la remoción de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno (típicamente bases de Lewis) de aceite decantado. El carbono activado lavado con ácido o parcialmente neutralizado tendría grupos funcionales ácidos adicionales en comparación con carbono activado con pH neutro, que puede tener interacciones de unión, más probablemente, con especies que contienen nitrógeno. Los carbonos activados que tienen grupos funcionales de superficie con una alta afinidad con nitrógeno, como aquellos impregnados con metales como NiCl_2 , pueden formar, en forma más efectiva, complejos metálicos con especies de nitrógeno, y por ende retener compuestos de nitrógeno en el carbono.

Un componente adicional del sistema de remoción del nitrógeno 16 constituye elementos estructurales que mantienen el carbono activado mientras que el aceite decantado 14 pasa a través del lecho. Es típico en la absorción con carbono activado que el carbono activado pueda necesitar un tiempo de retención sustancial con el aceite decantado reducido en cenizas 14 para la remoción de nitrógeno. El aceite decantado reducido en cenizas 14 puede estar en contacto con el carbono activado en el orden de horas para remover adecuadamente el nitrógeno de la materia prima. Para posibilitar la inmovilización del carbono activado, una realización preferida es una columna del tipo de lecho fijo, ya que este estilo se utiliza comúnmente para la absorción de líquidos. En una realización adicional, el carbono activado se puede alojar en una columna de lecho móvil donde el carbono activado es retirado lentamente a medida que se utiliza.

Para una remoción óptima del nitrógeno del aceite decantado reducido en cenizas 14 mediante el sistema de remoción de nitrógeno 16, se han diseñado parámetros de procesamiento para lograr mejores condiciones de reacción entre el carbono activado y el aceite decantado. Como la absorción suele aumentar con la disminución de temperatura, el aceite decantado reducido en cenizas 14 se puede colocar en el sistema de remoción de nitrógeno 16 a la temperatura más baja consistente con el flujo adecuado de aceite decantado. Además, el pH se puede alterar opcionalmente para también facilitar una mejor absorción, que permite típicamente que el nitrógeno en el aceite decantado reducido en cenizas 14 esté en una condición más absorbible.

Otras consideraciones procesales incluyen el tiempo en que el aceite decantado está en contacto con el carbono activado. La absorción también depende del tiempo total en que los componentes de nitrógeno pueden estar en contacto con el carbono activado. Por lo tanto, el aumento del tiempo de contacto entre el carbono activado y el aceite decantado permite la remoción de una mayor proporción de nitrógeno. Los métodos para aumentar el tiempo de contacto incluyen reducir el caudal de aceite decantado, aumentar la cantidad de carbono activado en el lecho, o proporcionar carbono activado con una mayor área de superficie.

Con un rendimiento disminuido de la absorción del nitrógeno a partir de aceite decantado reducido en cenizas 14, el componente de carbono activado puede descartarse o reactivarse para el uso continuado. Dependiendo de los costos de la energía térmica y el precio actual del carbono activado, la economía puede dictar la disposición del carbono activado y el depósito de carbono activado fresco en los lechos del sistema de remoción de nitrógeno 16. Si el sistema de remoción de nitrógeno 16 incluye una o más columnas de lecho móvil, el carbono activado puede retirarse en forma continua a medida que se gasta el catalizador. De lo contrario, el sistema se puede apagar y el carbono activado se puede remover en lotes.

En otra alternativa, el carbono activado del sistema de remoción de nitrógeno 16 puede someterse a regeneración donde el carbono activado se libra significativamente de componentes de nitrógeno absorbido. En una realización, se permite que el carbono gastado fluya desde el sistema de remoción de nitrógeno 16 hacia la unidad de regeneración 20 mediante una conexión 18. Los mecanismos posibles para el traslado del carbono activado desde el sistema de remoción de nitrógeno 16 hacia la unidad de regeneración 20 incluyen un flujo inducido por la gravedad o una disposición de flujo presurizado para el transporte del carbono activado gastado hacia la unidad de regeneración 20. Con la regeneración, el carbono activado puede fluir hacia atrás del sistema de remoción de nitrógeno 16, mediante conexión 22. Alternativamente, el lecho estático que contiene el carbono activado gastado puede ponerse fuera de servicio por completo y el carbono activado gastado se puede remover en lotes e insertarse en el sistema de regeneración 20.

En una realización del sistema de regeneración 20, el sistema de remoción de nitrógeno utiliza una técnica de regeneración térmica para reactivar el carbono activado gastado. Específicamente, la unidad de regeneración puede incluir un horno u horno giratorio para la vaporización térmica de absorbentes en el carbono activado. Las temperaturas típicas para la vaporización de las moléculas absorbidas pueden oscilar entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 1000°C . En una realización, las moléculas absorbidas se vaporizan a una temperatura no mayor que aproximadamente 900°C . En otra realización, la temperatura puede oscilar entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 600°C . En otra realización, la temperatura puede oscilar entre aproximadamente 700°C y aproximadamente 1000°C . Alternativamente, el carbono activado gastado puede reducirse con vapor para la remoción de contaminantes. En la regeneración por extracción con vapor, la temperatura del vapor puede variar entre aproximadamente 100°C y aproximadamente 900°C para la remoción de la mayoría de los absorbentes.

Con las técnicas de regeneración anteriores, el carbono activado tendrá que ser reemplazado, eventualmente, a medida que las técnicas de regeneración térmica y las técnicas de regeneración del vapor oxidan una porción del

carbóno activado. Por ejemplo, se puede perder aproximadamente un 10% en peso del carbóno activado durante cada regeneración térmica mientras que aproximadamente un 5% en peso del carbóno activado se pierde cuando se utilizan técnicas de regeneración por vapor.

5 Al salir del sistema de remoción de nitrógeno 16, el aceite decantado tratado 24 está dirigido a la unidad de hidrodesulfuración. El aceite decantado reducido en nitrógeno 24 sale del sistema de remoción de nitrógeno 16 e
 10 ingresa en la unidad de hidrodesulfuración 26 para la remoción de azufre del aceite decantado reducido en nitrógeno 24. Como el azufre es la causa principal de puffing en los electrodos de grafito producidos de aceite decantado, el contenido de azufre debe reducirse significativamente antes de la coquización del aceite decantado. La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso donde los compuestos de azufre reaccionan con gas hidrógeno en presencia
 15 de algún catalizador, en general a temperaturas elevadas. HDS es bien conocida en la técnica y se utiliza extensamente en la producción de coque a partir de materias primas que contienen un alto contenido de azufre. Los ejemplos de desulfuración incluyen la patente de Estados Unidos No. 2,703,780, la patente de Estados Unidos No. 3,891,538, la patente de Estados Unidos No 4,075,084, y la patente de Estados Unidos No. 5,167,796. Un entendido en la técnica podría adaptar el grado de hidrogenación del aceite decantado para reducir la cantidad de azufre en peso
 por debajo de un 0,5%, preferentemente, debajo de un 0,25%, más preferentemente debajo de un 0,1%.

Después de reducir el azufre del aceite decantado mediante la unidad de hidrodesulfuración, el aceite decantado desulfurado está dirigido a la unidad de coquización 28. Existe una variedad de métodos para la coquización de materia
 20 prima de aceite decantado; la coquización demorada es el método más común para producir coque de aguja. Una unidad de coquización demorada estándar comprende, preferentemente, dos o más tambores de coque de aguja que operan en un proceso continuo en lotes. Típicamente, una porción de los tambores se llena con aceite decantado mientras que la otra porción se somete a procesamiento térmico.

Antes que el tambor de coque de aguja se llene, el tambor se precalienta con gases térmicos que recirculan desde la coquización que se produce en otro conjunto de tambores de coque de aguja. Los tambores calentados se llenan con
 25 materia prima de aceite decantado donde la materia prima líquida se inyecta en la porción inferior del tambor y comienza a hervir. Con el aumento de la temperatura y la presión del tambor de coquización, la materia prima líquida se vuelve cada vez más viscosa. El proceso de coquización se produce a temperaturas que oscilan entre aproximadamente 400°C y aproximadamente 550°C, preferentemente entre 425 y 525, y más preferentemente entre 450 y 500, y presiones que oscilan desde presión ambiente hasta aproximadamente 100 psig (689,5 kPa(g)). Lentamente, la viscosidad del aceite decantado aumenta y comienza a formar el coque de aguja.

30 El coque producido mediante el proceso anteriormente mencionado se calcina a temperaturas de hasta o aproximadamente 1400°C. El coque de aguja con puffing reducido calcinado tiene, preferentemente, un CTE debajo de aproximadamente $2,0 \text{ cm/cm}^\circ\text{C} \cdot 10^{-7}$, más preferentemente debajo de aproximadamente $1,25 \text{ cm/cm}^\circ\text{C} \cdot 10^{-7}$, y más preferentemente, debajo de aproximadamente $1,0 \text{ cm/cm}^\circ\text{C} \cdot 10^{-7}$. Asimismo, el coque de aguja con puffing reducido calcinado tiene menos de aproximadamente un 0,2% en peso, más típicamente aproximadamente un 0,1% en peso,
 35 y más preferentemente menos de aproximadamente un 0,03% en peso de contenido de nitrógeno mientras que tiene menos de aproximadamente un 1,0% en peso de contenido de azufre, y el coque de aguja exhiba una expansión física muy baja inducida por nitrógeno durante la grafitización a temperaturas muy por encima de los 2000°C.

En la presente también se divulga otro método para crear coque de aguja con puffing reducido. El método incluye a)
 40 pasar aceite decantado a través de un sistema de remoción de nitrógeno y carbóno activado para producir aceite decantado con nitrógeno reducido; b) hidrodesulfurar el aceite decantado con nitrógeno reducido para crear aceite decantado con nitrógeno reducido, bajo en azufre; c) coquizar el aceite decantado con nitrógeno reducido, bajo en azufre; y d) calcinar el coque obtenido de la etapa c) para crear coque de aguja con puffing reducido. El sistema de remoción de nitrógeno y carbóno activado puede incluir carbóno activado con un área de superficie de
 45 aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 3000 m²/g. El carbóno activado puede tener la forma de fibras de carbóno activado. Asimismo, el carbóno activado puede tener grupos funcionales de superficie. También el carbóno activado puede estar impregnado. El sistema de remoción del nitrógeno y carbóno activado puede comprender una o más columnas; la columna puede ser del tipo de lecho fijo o del tipo de lecho móvil. En una realización particular, el sistema de remoción de nitrógeno y carbóno activado puede comprender, además, una unidad de regeneración; una unidad de regeneración preferida utiliza la regeneración por vapor a una temperatura de al menos aproximadamente
 50 100°C.

En la presente también se divulga otro método para crear coque de aguja con puffing reducido. Este método, que no es según la invención reivindicada actualmente, incluye a) remover ceniza del aceite decantado para crear aceite
 55 decantado reducido en cenizas; b) pasar el aceite decantado reducido en cenizas a través de una zona de absorción para producir aceite decantado con nitrógeno reducido; c) someter el aceite decantado con nitrógeno reducido y bajo nivel de azufre a coquización; y d) calcinar el coque obtenido de la etapa c) para crear coque de aguja con puffing reducido. La zona de absorción de la etapa b) puede incluir un soporte impregnado con un catalizador. Un soporte preferido es alúmina activada. La zona de absorción puede comprender, además, una unidad de regeneración, y la unidad de regeneración preferida puede incluir extracción por vapor de los contaminantes del absorbente. Alternativamente, la unidad de regeneración puede incluir la extracción térmica de los contaminantes del absorbente.

60 Sin pretender limitar el alcance de la invención, los siguientes ejemplos demuestran las ventajas de la práctica de la

presente invención en la remoción de nitrógeno del aceite decantado.

Ejemplo 1

5 Se diluye una muestra de 20 centímetros cúbicos (cc) de aceite decantado que tiene un contenido de nitrógeno de 1.857 partes por millón (ppm) con tolueno a una relación de 1:1 por volumen y se mezcla con un absorbente. El absorbente es un carbono activado comercialmente disponible de Kansai Coke & Chemical Co. que tiene un área de superficie de 2700 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y un volumen poral de 1,31 milímetros por gramo (ml/g). Antes del experimento de absorción, el absorbente es pretratado al vacío a $80^\circ C$ para remover agua y otros contaminantes, que podrían inhibir la absorción de compuestos de nitrógeno. La mezcla de aceite decantado/tolueno se calienta a $100^\circ C$ para tener suficiente fluidez y se mezcla posteriormente con absorbente a una relación en peso de aceite/absorbente de 5:1 y se mantiene durante 2 horas. Después de la absorción, el aceite decantado tratado se separa del absorbente y el tolueno es removido mediante evaporación en un flujo de N_2 . Se descubrió que el aceite decantado tratado tenía un contenido de nitrógeno de 1541 ppm, lo cual representó una disminución del 17%.

Ejemplo 2

15 Para remover otros compuestos de nitrógeno, se realizaron experimentos de absorción en dos etapas en las mismas condiciones de absorción. El aceite decantado producido en el Ejemplo 1, se separó del absorbente y posteriormente se mezcló de inmediato con carbono activado fresco para una segunda etapa de absorción. La segunda etapa de absorción también se produce a $100^\circ C$ durante 2 horas. Se descubrió que el aceite decantado resultante tenía un contenido de nitrógeno de 1168 ppm, lo cual representó una disminución del 37%.

Ejemplo 3

20 Se mezcla una muestra de 20 centímetros cúbicos (cc) de aceite decantado que tiene un contenido de nitrógeno de 1990 partes por millón (ppm) con uno de los dos absorbentes. Uno de los absorbentes es un carbono activado comercialmente disponible como Nuchar SA-20 de Westvaco. que tiene un área de superficie de 1843 metros cuadrados por gramo (m^2/g) y un tamaño poral promedio de 28,6 angstroms. El otro absorbente es una alúmina activada ácida comercialmente disponible de Aldrich Chemical Co., que tiene una fase gamma cristalina con un área de superficie de $155 m^2/g$ y un tamaño poral promedio de 58 angstroms. Antes del experimento de absorción, los absorbentes son pretratados al vacío a $80^\circ C$ para remover agua y otros contaminantes, que podrían inhibir la absorción de compuestos de nitrógeno. El aceite decantado se calienta a $140^\circ C$ para tener suficiente fluidez y se mezcla posteriormente con absorbente a una relación en peso de aceite/absorbente de 5:1 y se mantiene durante 2 horas. Después de la absorción, el aceite decantado tratado se separa del absorbente. Se descubrió que el aceite decantado tratado con carbono activado tiene un contenido de nitrógeno de 1617 ppm, una disminución del 18,8%; el aceite decantado tratado con alúmina activada tiene un contenido de nitrógeno 1701 pm, una disminución del 14,2%.

Sobre la base de los resultados que se muestran en los Ejemplos 1 a 3, el proceso de absorción de la invención en condiciones operativas leves (temperatura y presión bajas) puede reducir, significativamente, la concentración de nitrógeno en el aceite decantado, lo que resulta en la producción de una mejor materia prima de coque de aguja.

35 Se pretende que la descripción anterior permita que el entendido en la técnica practique la invención. No se pretende detallar todas las variaciones y modificaciones posibles que serán evidentes para un entendido en la técnica al leer la descripción. Sin embargo, se pretende que todas las modificaciones y variaciones se incluyan en el alcance de la invención que se define mediante las siguientes reivindicaciones. Las reivindicaciones pretenden cubrir los elementos indicados y las etapas en cualquier disposición o secuencia que es efectiva para cumplir con los objetivos pretendidos para la invención, salvo que el contexto específicamente indique lo contrario.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un método para crear un coque de aguja con puffing reducido, que comprende:
- a. pasar aceite decantado (14) que tiene un 0,01% en peso de ceniza a través de un sistema de remoción de nitrógeno y carbono activado (16) para remover el nitrógeno de aceite decantado (14) mediante absorción y producir el aceite decantado con nitrógeno reducido (24);
 - b. hidrodesulfurar el aceite decantado con nitrógeno reducido (24) para crear un aceite decantado con nitrógeno reducido y bajo contenido de azufre que tiene menos de un 0,5% en peso de azufre;
 - c. someter el aceite decantado con nitrógeno reducido y bajo nivel de azufre a coquización;
 - d. calcinar el coque obtenido en la etapa c) para crear coque de aguja con puffing reducido.
- 10 **2.** El método de la reivindicación 1, donde el aceite decantado (14) de la etapa a) tiene un contenido de nitrógeno que oscila entre un 0,3% en peso y un 2% en peso.
- 3.** El método de la reivindicación 1, donde el sistema de remoción de nitrógeno y carbono activado (16) de la reivindicación 1 incluye carbono activado con un área de superficie entre 200 m²/g y 3000 m²/g.
- 4.** El método de la reivindicación 3, donde el carbono activado tiene la forma de fibras de carbono activado.
- 15 **5.** El método de la reivindicación 3, donde el carbono activado está lavado en ácido o parcialmente neutralizado.
- 6.** El método de la reivindicación 3, donde el carbono activado tiene grupos funcionales de superficie.
- 7.** El método de la reivindicación 6, donde el carbono activado está impregnado.
- 8.** El método de la reivindicación 3, donde el sistema de remoción de nitrógeno y carbono activado (16) comprende una o más columnas.
- 20 **9.** El método de la reivindicación 8, donde la columna es del tipo lecho fijo.
- 10.** El método de la reivindicación 8, donde la columna es del tipo lecho móvil
- 11.** El método de la reivindicación 1, donde el sistema de remoción de nitrógeno y carbono activado (16) de la etapa a) comprende una unidad de regeneración (20).
- 25 **12.** El método de la reivindicación 7, donde la unidad de regeneración (20) utiliza regeneración térmica a una temperatura que oscila entre 400°C y 1000°C.
- 13.** El método de la reivindicación 11, donde la unidad de regeneración (20) utiliza un vapor a una temperatura entre 100°C y 900°C en la regeneración por extracción por vapor.
- 14.** El método de la reivindicación 1, donde el coque de aguja con puffing reducido de la etapa d) tiene un contenido de nitrógeno de hasta un 0,2%.

30

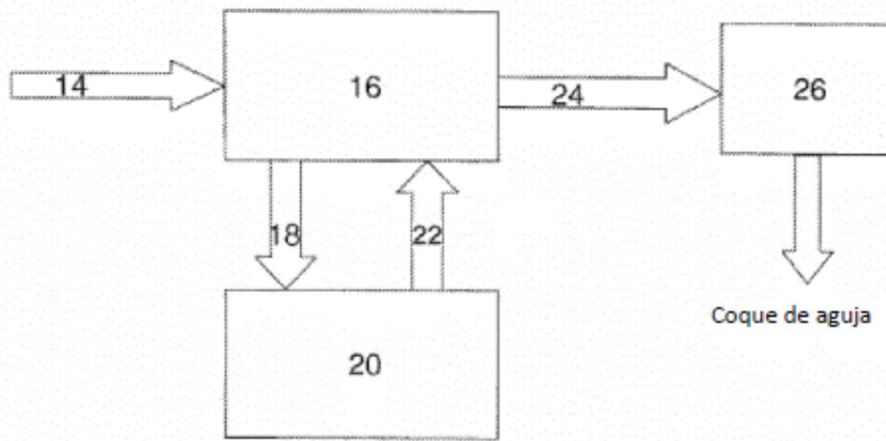


Fig. 1