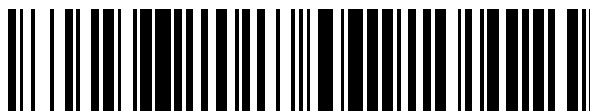


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 808**

51 Int. Cl.:

C10B 55/00 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

C10C 1/18 (2006.01)

C10C 1/20 (2006.01)

C10B 57/04 (2006.01)

B01J 6/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009 E 09758952 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2297031**

54 Título: **Coque de aguja con puffing reducido obtenido a partir de alquitrán de hulla**

30 Prioridad:

03.06.2008 US 132215

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

24.07.2015

73 Titular/es:

**GRAFTECH INTERNATIONAL HOLDINGS INC.
(100.0%)
6100 Oak Tree Boulevard
Independence, Ohio 44131, US**

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 541 808 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 obtenido a partir de alquitrán de hulla

5 CAMPO DE LA INVENCION

10 [0001] La presente invención se refiere a coque de aguja que resulta útil para aplicaciones que incluyen la formación de electrodos de grafito. Más en concreto, la presente invención se refiere a un proceso para la producción de coque de aguja que posee características de *puffing* (expansión irreversible) reducido a partir de un material de partida de alquitrán de hulla. Esta invención también incluye el coque de aguja con *puffing* reducido.

ESTADO DE LA TÉCNICA

15 [0002] Los electrodos de carbono, y en especial los electrodos de grafito, son utilizados en la industria siderúrgica para fundir los metales y otros ingredientes complementarios que se usan para obtener acero en hornos electrotérmicos. Se genera el calor necesario para fundir el metal de sustrato mediante la transmisión de una corriente a través de una pluralidad de electrodos y la formación de un arco entre los electrodos y el metal. Con frecuencia se utilizan corrientes superiores a los 100.000 amperios.

20 [0003] Los electrodos se fabrican normalmente a partir de coque de aguja, una clase de coque que posee una microestructura acicular y anisotrópica. Para la creación de electrodos de grafito que puedan soportar un rendimiento de potencia muy elevado, el coque de aguja debe tener una resistividad eléctrica baja y un bajo coeficiente de expansión térmica (CTE, *Coefficient of Thermal Expansion*), y a la vez ser capaz de producir un artículo de resistencia relativamente alta tras la grafitización.

25 [0004] Las propiedades específicas del coque de aguja pueden estar dictadas por el control de las propiedades del proceso de coquización, en el que una materia prima de carbón apropiada se convierte en coque de aguja. Normalmente, el nivel de calidad del coque de aguja es una función del coeficiente de expansión térmica en un intervalo de temperaturas determinado. Por ejemplo, generalmente se clasifica el coque de aguja de primera calidad como aquel que tiene un coeficiente de expansión térmica medio de aproximadamente 0,00 a aproximadamente $0,30 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en un intervalo de temperaturas comprendidas entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 100 °C, mientras que el coque de calidad normal tiene un coeficiente de expansión térmica medio de aproximadamente 0,50 a aproximadamente $5,00 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ en un intervalo de temperaturas comprendidas entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 100 °C.

35 [0005] Para evaluar el coeficiente de expansión térmica de un coque, primero se calcina a una temperatura comprendida entre aproximadamente 1000 °C y 1400 °C. A continuación se mezcla con un aglutinante de brea fundida y se extruye la mezcla de brea/coque para formar un electrodo verde. Este electrodo se cuece entonces a una temperatura aproximada de 800-900 °C y después se calienta a una temperatura comprendida entre 40 2.800-3.400 °C para llevar a cabo la grafitización. El coeficiente de expansión térmica se mide sobre el electrodo grafitizado utilizando un dilatómetro o el método de la capacitancia (el método de la capacitancia se describe en una publicación titulada *Capacitance Bridge Measurements of Thermal Expansion* presentada en la Conferencia Internacional de Carbón celebrada en Baden-Baden, Alemania, en 1986). El procedimiento para la evaluación del coeficiente de expansión térmica del coque se encuentra en la publicación de E.A. Heintz, *Carbon* Volume 34, págs. 45 699-709 (1996).

[0006] Además de un coeficiente de expansión térmica bajo, un coque de aguja adecuado para la producción de electrodos de grafito preferentemente tiene un contenido muy bajo de azufre y nitrógeno. El azufre y el nitrógeno en el coque generalmente permanecen después de la calcinación y solo se eliminan por completo durante el proceso de grafitización a altas temperaturas.

50 [0007] Si el coque de aguja contiene un grado demasiado elevado de nitrógeno o azufre, el electrodo experimentará un fenómeno que se denomina *puffing* tras la grafitización. El *puffing* consiste en una expansión irreversible de las partículas de coque que crea grietas o vacíos dentro del electrodo, reduciendo la integridad estructural del electrodo y afectando drásticamente su resistencia y densidad.

60 [0008] El grado de expansión en general se correlaciona con el porcentaje de nitrógeno y azufre presentes en el coque de aguja. Los átomos de nitrógeno y azufre están unidos al carbono contenido en la materia prima a través de un enlace covalente, típicamente en una configuración de anillo. El enlace nitrógeno-carbono y azufre-carbono es considerablemente menos estable que el enlace carbono-carbono en entornos de alta temperatura y se romperá tras el calentamiento. Esta ruptura del enlace tiene como resultado la rápida evolución de los gases que contienen nitrógeno y azufre durante el calentamiento a altas temperaturas, lo que tiene como consecuencia el *puffing* físico o expansión irreversible del coque de aguja. Otra causa de *puffing* también puede implicar la ruptura del azufre en enlaces de azufre.

65 [0009] Se ha intentado una variedad de métodos para reducir el *puffing* del coque de aguja durante el

proceso de grafitización, prestándose especial atención a los efectos del azufre. Los enfoques utilizados suponen el tratamiento de la materia prima de coque de aguja con un catalizador e hidrógeno para eliminar el azufre antes de la coquización o la introducción de aditivos químicos en el coque que inhiben el proceso de *puffing*.

[0010] Uno de estos enfoques ha sido el uso de un aditivo inhibidor en la materia prima inicial o la mezcla de coque antes de la grafitización para formar un cuerpo del electrodo. La patente estadounidense nº 2.814.076 describe la adición de una sal de metal alcalino para inhibir el *puffing*. Estas sales se añaden inmediatamente antes de grafitizar un electrodo. Notablemente, se añade el carbonato de sodio mediante la impregnación del artículo a través de una solución de carbonato de sodio.

[0011] En la patente estadounidense nº 4.312.745 también se describe el uso de un aditivo para reducir el *puffing* del coque que contiene azufre. Se añaden compuestos de hierro, como por ejemplo el óxido de hierro, a la materia prima que contiene azufre y el coque se produce a través de un proceso de coquización retardada. Sin embargo, este proceso puede incrementar el coeficiente de expansión térmica del coque.

[0012] En Orac *et ál.* (patente estadounidense nº 5.118.287) se describe la adición de un metal alcalino o alcalinotérreo al coque a un nivel de temperatura por encima del nivel en el que el aditivo reacciona con el carbono, pero por debajo del umbral de *puffing* para impedir de esta forma el *puffing*.

[0013] Jager (patente estadounidense nº 5.104.518) describe el uso de sulfonato, carboxilato o fenolato de un metal alcalinotérreo a un alquitrán de hulla antes de la etapa de coquización para reducir el *puffing* de nitrógeno en el intervalo de temperatura entre 1400 °C – 2000 °C. En Jager *et ál.* (patente estadounidense nº 5.068.026) se describe el uso de los mismos aditivos a una mezcla de coque/brea antes de la cocción y grafitización, de nuevo para reducir el *puffing* basado en nitrógeno.

[0014] Se han realizado otros intentos para impedir el *puffing* de los electrodos a través del uso de aditivos de carbono o diversas técnicas de hidroeliminación. En la patente estadounidense nº 4.814.063, Murakami *et ál.* describen la creación de una mejora de coque de aguja a través de la hidrogenación del material de partida en presencia de un catalizador de hidrogenación. Posteriormente, el producto hidrogenado se somete a un craqueo térmico, cortándose dicho producto en diferentes fracciones. En la publicación de patente japonesa 59-122585, Kaji *et ál.* describen el hidrorrefinado de una brea en presencia de un catalizador de hidrogenación para eliminar el nitrógeno y azufre, seguido de la coquización de la brea para proporcionar un coque de aguja con *puffing* reducido.

[0015] Goval *et ál.* (patente estadounidense nº 5.286.371) describen el procesamiento de una materia prima a través de una zona de reacción de hidrotratamiento para producir un producto residual hidrotratado en el que el producto puede someterse a un proceso de extracción con disolvente.

[0016] Didchenko *et ál.* (patente estadounidense nº 5.167.796) describen el uso de un catalizador de hidrotratamiento de poros de gran tamaño con hidrógeno para eliminar el azufre de un aceite de decantación de petróleo antes de la coquización.

[0017] En la patente estadounidense 4.405.439 se describe un procedimiento para producir coque de aguja en el que se pone en contacto brea de alquitrán de hulla con un promotor líquido que promueve y mejora la separación de sustancias no cristalinas de la brea con el fin de recuperar una fracción de brea de alquitrán de hulla que posee una cantidad reducida de dichas sustancias no cristalinas. Dicha fracción se somete a continuación a condiciones de coquización de temperatura y presión para producir un coque de aguja.

[0018] En la patente estadounidense 5.817.229 se describe un procedimiento para efectuar la desulfuración, desnitrogenación y conversión aromática sustanciales de una variedad de tipos de aceite, reduciendo simultáneamente su gravedad específica de forma sustancial, utilizando un catalizador de carbón activado, en condiciones de presión generalmente moderadas sin ningún requisito externo de hidrógeno.

[0019] Desgraciadamente, el coque de aguja producido en el estado anterior de la técnica generalmente no aborda los problemas del nitrógeno que permanece en el coque de aguja que va a ser grafitizado en un electrodo. Los aditivos utilizados para reducir las características de *puffing* del coque de aguja contrarrestan los componentes de azufre, que de otro modo se liberarían del coque de aguja, pero no impiden el *puffing* resultante de los componentes de nitrógeno. Puesto que no se controla el *puffing* de nitrógeno, el uso de tales aditivos puede dar lugar a un producto de electrodo acabado de calidad inferior, ya que es probable que el electrodo posea una menor densidad y una resistencia inferior. La adición de sustancias químicas a las materias primas de coque o a la brea puede dar lugar a la presencia de sólidos durante la formación de mesofase, lo que podría elevar el coeficiente de expansión térmica del coque derivado. Asimismo, los procesos de hidrogenación requieren un aporte de energía significativo en forma de elevadas temperaturas necesarias para los tratamientos térmicos prolongados con el fin de eliminar una cantidad sustancial de nitrógeno de la materia prima. Además, se debe aplicar el hidrógeno para la hidrogenación y eliminación adjunta del azufre y nitrógeno de la materia prima.

[0020] Lo que se desea, por consiguiente, es un proceso para la producción de coque de aguja con

puffing reducido que no requiera el uso de aditivos inhibidores de *puffing* y, por lo tanto, no disminuya la potencia y densidad del electrodo final. Asimismo, se desea un proceso que requiera menos energía térmica para la eliminación de nitrógeno de la materia prima, y que no requiera aportar ninguna corriente de hidrógeno. De hecho, se ha descubierto que es necesario un proceso que sea superior en la eliminación de nitrógeno de una materia prima para la producción de coque de aguja y/o brea aglutinante con el fin de producir un artículo de electrodo grafitizado para la producción de electrodos de alta resistencia y *puffing* reducido. También se desea que el coque de aguja con *puffing* reducido de la invención tenga un menor contenido de nitrógeno para la producción de electrodos de grafito. Asimismo, puesto que las materias primas basadas en carbón para coque de aguja, como por ejemplo el alquitrán de hulla, poseen un alto contenido de nitrógeno, se desea un proceso que permitiría el uso de dichas materias primas para la producción de coques de aguja adecuados para electrodos de grafito de alto rendimiento.

BREVE DESCRIPCIÓN

[0021] La presente invención proporciona un proceso que es singularmente capaz de reducir el contenido de nitrógeno de una materia prima de alquitrán de hulla para la creación de coque de aguja con *puffing* reducido. El proceso de la invención proporciona un método donde no son necesarios aditivos ni pasos de hidrogenación a temperaturas elevadas para eliminar el nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla en el proceso de fabricación del coque de aguja. Dicho coque de aguja con *puffing* reducido resiste el efecto de expansión durante la grafitización y ofrece artículos de electrodos con características mejoradas de densidad y resistencia, una combinación de características de coque de aguja no vistas con anterioridad. Además, el proceso de la invención para la producción de coque de aguja proporciona un coque de aguja con *puffing* reducido procedente de alquitrán de hulla sin gastos excesivos de hidrógeno o energía térmica.

[0022] En particular, el proceso de la invención reduce el nitrógeno presente en la materia prima de alquitrán de hulla por medio de un sistema de eliminación de nitrógeno. El sistema de eliminación de nitrógeno permite que los componentes que contienen nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla sean eliminados físicamente con el uso de un adsorbente. Dichos sistemas de eliminación de nitrógeno permiten que el flujo de introducción de materia prima de alquitrán de hulla tenga un contenido de nitrógeno de entre aproximadamente 0,4% en peso y aproximadamente 2% en peso y forme un producto de coque de aguja calcinado que tiene un contenido de nitrógeno de entre aproximadamente 0,03% y aproximadamente 0,4 % en peso. Una característica importante de este proceso de la invención es la capacidad del proceso de eliminación de nitrógeno para funcionar a lo largo de una amplia gama de temperaturas. Específicamente, el sistema de eliminación de nitrógeno puede funcionar en condiciones ambientales y a las temperaturas normales requeridas para el flujo de una materia prima de alquitrán de hulla. Para la eliminación de nitrógeno, la materia prima de alquitrán de hulla puede fluir a través de una variedad de diseños de reactor, incluidos lechos de absorción y múltiples reactores configurados para el tratamiento continuo de la materia prima de alquitrán de hulla mientras un reactor está desconectado.

[0023] El sistema de eliminación de nitrógeno de la invención para la producción de carbón de coque de aguja con *puffing* reducido debería utilizar un método de eliminación de nitrógeno que pueda funcionar sin la adición de energía térmica excesiva o gas de hidrógeno con el fin de facilitar la eliminación de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla. El sistema de eliminación de nitrógeno incluye preferentemente un artículo de carbón activado como el elemento de eliminación de nitrógeno primario del sistema de eliminación de nitrógeno. El artículo de carbón activado actúa como un adsorbente de tamiz molecular que elimina físicamente los componentes que contienen nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla a medida que la materia prima pasa a través del sistema de eliminación de nitrógeno.

[0024] Alternativamente, el sistema de eliminación de nitrógeno puede contener otros materiales absorbentes apropiados que incluyen fibras de carbón activado, alúmina activada, gel de sílice, alúmina de sílice y zeolitas que pueden reducir de manera óptima el contenido de nitrógeno de la materia prima hasta aproximadamente 0,4% o menos en peso, preferentemente aproximadamente 0,2% o menos en peso, y más preferentemente hasta o por debajo de aproximadamente 0,03% en peso.

[0025] Asimismo, se ha encontrado sumamente ventajoso disponer de un sistema de restauración para el sistema de eliminación de nitrógeno. El sistema de restauración actúa para regenerar las propiedades de eliminación del sistema de eliminación de nitrógeno a través de la retirada de los componentes que contienen nitrógeno del sistema de eliminación. En los sistemas de eliminación de nitrógeno que incorporan una estructura de carbón activado, el sistema de restauración elimina los componentes de nitrógeno de los puntos de enlace de nitrógeno del carbón activado. De forma similar, en los sistemas de eliminación de nitrógeno que incorporan alúmina o adsorbentes basados en sílice, el sistema de restauración elimina los componentes de nitrógeno de los puntos de adsorción activos, liberando los puntos activos para una adsorción futura de nitrógeno.

[0026] La materia prima de alquitrán de hulla alimentada en la columna de eliminación de nitrógeno debería estar relativamente libre de insolubles en quinolina (IQ), ya que los componentes de IQ pueden inhibir la formación de coque de aguja. En concreto, los componentes de IQ (especialmente las partículas pequeñas de IQ) quedan unidos a las esférulas durante el proceso de coquización, lo que impide el crecimiento apropiado de la mesofase.

[0027] Después de que la materia prima del alquitrán de hulla sale de la columna de eliminación de nitrógeno, la materia prima entra en una unidad de coquización retardada para la conversión de materia prima de alquitrán de hulla tratada en coque de aguja. La coquización retardada, como se la conoce en la técnica, es el proceso de craqueo térmico en el que la materia prima de alquitrán de hulla líquida se convierte en el coque de aguja sólido. La coquización retardada de la materia prima de alquitrán de hulla con *puffing* reducido debería ser un proceso por lotes continuo en el que se utilizan múltiples tambores de coque de aguja, de tal manera que siempre se llena un tambor con materia prima. Alternativamente, el proceso puede ser un proceso semicontinuo.

[0028] Un objetivo de la invención, por consiguiente, es un proceso para el uso de una materia prima de alquitrán de hulla con el fin de crear coque de aguja con *puffing* reducido que será empleado en aplicaciones tales como la producción de electrodos de grafito.

[0029] Otro objetivo de la invención es un proceso para crear coque de aguja con *puffing* reducido que posee un sistema de reducción de nitrógeno que incorpora carbón activado como agente de adsorción del compuesto de nitrógeno.

[0030] Otro objetivo adicional de la invención es un proceso para crear coque de aguja con *puffing* reducido que posee un sistema para la reducción de nitrógeno que incorpora una alúmina o adsorbente que contiene sílice para la eliminación de compuestos de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla.

[0031] Otro objetivo adicional de la invención es un coque con *puffing* reducido que contiene sustancialmente menos nitrógeno y muestra muy poca o ninguna expansión tras la grafitización.

[0032] De conformidad con un aspecto de la invención, se proporciona un método para la creación de coque de aguja con *puffing* reducido que comprende: la selección del alquitrán de hulla; el paso del alquitrán de hulla a través de un sistema de eliminación de insolubles en quinolina para producir alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos; el paso del alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos a través de un sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado para eliminar el nitrógeno del alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos mediante la adsorción y para producir alquitrán de hulla con nitrógeno reducido; la coquización del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido y la calcinación del coque obtenido del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido para crear coque de aguja calcinado con *puffing* reducido.

[0033] Este aspecto y otros resultarán aparentes para los expertos durante el examen de la descripción que se muestra a continuación y se pueden lograr proporcionando una materia prima de alquitrán de hulla con un contenido medio de nitrógeno de entre aproximadamente 0,5% y aproximadamente 2% en peso y el tratamiento de la materia prima de alquitrán de hulla con el sistema de eliminación de nitrógeno en condiciones relativamente moderadas a temperaturas no superiores a 140 °C. Una realización del proceso reduce ventajosamente el contenido de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla a aproximadamente un 0,4% o menos en peso, preferentemente a aproximadamente un 0,2% o menos, y más preferentemente a aproximadamente un 0,03% o menos, lo que permite a la materia prima ser convertida a coque de aguja con *puffing* reducido. Preferentemente, la materia prima de alquitrán de hulla se convierte de un líquido viscoso a un líquido a partir del cual se puede adsorber más fácilmente la especie que contiene nitrógeno.

[0034] El procedimiento descrito puede utilizar un sistema de eliminación de nitrógeno con una variedad de agentes adsorbentes, especialmente carbón activado y alúmina activada, geles de sílice y sílice-alúmina y zeolitas. Fuentes comerciales como, por ejemplo, Aldrich Chemical Co., comercializan dichos adsorbentes, los cuales se utilizan en separaciones cromatográficas y para separar componentes heterocíclicos de aceite diesel derivado del petróleo. (Y. Sano *et ál.*, *Fuel* 84, 903 (2005)).

[0035] Se entenderá que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada muestran realizaciones de la invención y, cuando se leen junto al dibujo adjunto, tienen como objetivo proporcionar una visión general o marco de comprensión de la naturaleza y el carácter de la invención, tal y como se describe en las reivindicaciones.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

[0036] La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático del proceso para producir coque de aguja con *puffing* reducido a partir de materia prima de alquitrán de hulla.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0037] Se prepara el coque de aguja con *puffing* reducido a partir de materia prima de alquitrán de hulla, prefiriéndose una materia prima de alquitrán de hulla libre de insolubles en quinolina (IQ). Los constituyentes de IQ son partículas sólidas con un diámetro comprendido entre aproximadamente menos de 1 micra y aproximadamente 50 micras, las cuales están presentes en el alquitrán de hulla derivado de la coquización de carbón.

Específicamente, la presencia de IQ impide la coalescencia de la mesofase en grandes dominios, impidiendo la formación de un coque de aguja de alta calidad. Por tal motivo, cuando los IQ están presentes en la materia prima alquitrán de hulla de partida, preferentemente los insolubles deberían ser eliminados para crear el coque de aguja con *puffing* reducido.

[0038] Por lo que respecta ahora a la Figura 1, el alquitrán de hulla que contiene IQ (10) fluye hacia el interior del sistema de eliminación de IQ (12) para la eliminación de IQ. Como saben los especialistas en este campo, se pueden eliminar los insolubles en quinolina del alquitrán de hulla a través de un proceso de extracción con disolventes, o un proceso de separación de sólidos tal como el descrito en la publicación japonesa JP62124188. El alquitrán de hulla inicial (10) puede tener un IQ de entre aproximadamente 2% y 20% en peso con anterioridad al tratamiento por el sistema de eliminación de IQ. Mediante el tratamiento por el sistema de eliminación de IQ que utiliza un método de extracción con disolventes, el alquitrán de hulla libre de IQ (14) tendrá un porcentaje de IQ en peso de entre aproximadamente 0,01% y aproximadamente 0,5%.

[0039] Tras el tratamiento por el sistema de eliminación de IQ (12), el alquitrán de hulla libre de IQ (14) es dirigido hacia el sistema de eliminación de nitrógeno (16). Como es necesario para el sistema específico de eliminación de nitrógeno (16), se puede calentar el alquitrán de hulla libre de IQ (14) para reducir su viscosidad y facilitar la mejor eliminación posible de los componentes de nitrógeno durante el procesamiento dentro del sistema de eliminación de nitrógeno (16). Específicamente, se puede utilizar un ligero calentamiento para disminuir la viscosidad del alquitrán de hulla y proporcionar un contacto mejor entre el alquitrán y las superficies reactivas dentro del sistema de eliminación de nitrógeno. Alternativamente, se puede disminuir la viscosidad del alquitrán de hulla mediante la mezcla con un disolvente y su dilución en el mismo. El tratamiento de ciertas materias primas de alquitrán de hulla puede requerir la dilución con un disolvente y el calentamiento para obtener el uso más eficiente del sistema de eliminación de nitrógeno.

[0040] En una realización, el sistema de eliminación de nitrógeno (16) comprende una columna cargada con material de eliminación de nitrógeno. Este sistema puede incluir una o más columnas en una configuración en paralelo. Las columnas múltiples son ideales porque cuando una se desconecta, el sistema de eliminación de nitrógeno (16) puede ser todavía operado continuamente.

[0041] En una alternativa, los componentes del sistema de eliminación de nitrógeno son columnas de lecho fijo (estáticas). En estas unidades, el material de eliminación de nitrógeno es fijo y la columna debe ser desconectada del procesamiento de alquitrán de hulla para eliminar o regenerar el material de eliminación de nitrógeno. En otra alternativa, el sistema de eliminación de nitrógeno contiene un lecho móvil. En las columnas de tipo de lecho móvil, la unidad contiene un lecho fluidizado de material de eliminación de nitrógeno en el que el material es eliminado y añadido continuamente para mantener la actividad deseada del sistema de eliminación de nitrógeno.

[0042] Un tipo de material de eliminación de nitrógeno es el carbón activado, un carbón que ha sido tratado para poseer un sistema ramificado de poros en toda la estructura del carbón, lo que tiene como resultado una gran área de superficie específica interna. Específicamente, el carbón activado en el sistema de eliminación de nitrógeno (16) puede tener un área de superficie superior a 200 m²/g, con límites superiores por encima de aproximadamente los 3000 m²/g. Este carbón activado para el sistema de eliminación de nitrógeno (16) puede ser creado a partir de una variedad de fuentes orgánicas, que incluyen de forma enunciativa pero no limitativa las maderas duras, los productos de carbón y coque, los materiales celulósicos y las resinas de polímero. Además, el carbón activado puede ser fibras de carbón activado, en lugar del típico carbón activado en formación granular. Normalmente, el carbón activado tendrá una distribución trimodal de los microporos, mesoporos y macroporos, y el tamaño de poro variará entre menos de 2 nanómetros para los microporos y más de 50 nm para los macroporos.

[0043] El medio principal para la eliminación de componentes de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla dentro del sistema de eliminación de nitrógeno (16) es a través de la adsorción por carbón activado. Las dos consideraciones físicas primarias del carbón activado a la hora de seleccionar de la mejor forma posible el carbón activado para la adsorción de componentes de nitrógeno a partir de una materia prima de alquitrán de hulla son el área total de área de superficie y la estructura de los poros. Una gran superficie total de carbón activado permite la disponibilidad de más puntos activos para la interacción con los componentes de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla. Asimismo, los macroporos y mesoporos del carbón activado facilitan una exclusión mecánica de partículas para que no sean adsorbidas dentro del sistema ramificado de poros del carbón activado, a la vez que permiten el ingreso de moléculas más pequeñas a los microporos internos. El tamaño de poro limita físicamente el tamaño particular de la molécula que puede llegar a los microporos internos del carbón activado y, por lo tanto, ser eliminada de la materia prima de alquitrán de hulla. Los componentes que contienen nitrógeno, dentro del alquitrán de hulla, son lo suficientemente pequeños en tamaño molecular para llegar a los microporos del carbón activado y quedar atrapados y, por consiguiente, eliminados del alquitrán de hulla.

[0044] Mientras que cualquier forma de carbón activado es eficaz en la eliminación de nitrógeno, de acuerdo con la presente invención, se ha demostrado que el carbón activado de pH neutro resulta especialmente eficaz. Además, en otra realización del uso de carbón activado en el sistema de eliminación de nitrógeno (16), se

utiliza el carbón activado lavado con ácido (o parcialmente neutralizado) o el carbón activado con grupos funcionales de superficie que poseen una afinidad alta con el nitrógeno, ya sea en sustitución del carbón activado con pH neutro o en combinación con el mismo. En el presente, la expresión "carbón activado" se referirá a los carbones activados en general o a cualquiera o todos los carbones activados con pH neutro, lavados con ácido o parcialmente neutralizados, al carbón activado con grupos funcionales de superficie o a combinaciones de los mismos.

[0045] El uso de carbón activado lavado con ácido o parcialmente neutralizado puede ser más eficaz en la eliminación de compuestos heterocíclicos que contienen nitrógeno (típicamente bases de Lewis) a partir de aceites y alquitranes. El carbón activado lavado con ácido o parcialmente neutralizado tendría grupos funcionales ácidos adicionales, en comparación con el carbón activado de pH neutro, lo que puede hacer más probables las interacciones de unión con especies que contienen nitrógeno. Los carbones activados que poseen grupos funcionales de superficie con una alta afinidad al nitrógeno, como por ejemplo aquellos impregnados con metales tales como el NiCl_2 , pueden formar de manera más eficaz complejos con especies metálicas con especies de nitrógeno, atrapando así a los compuestos de nitrógeno dentro del carbón.

[0046] Un componente adicional del sistema de eliminación de nitrógeno (16) son los elementos estructurales que mantienen el carbón activado mientras el alquitrán de hulla pasa a través del lecho. Típico de la adsorción con carbón activado, el carbón activado puede requerir un periodo de retención sustancial con la materia prima de alquitrán de hulla para la eliminación de nitrógeno. El alquitrán de hulla puede estar en contacto con el carbón activado durante un periodo de horas para eliminar adecuadamente el nitrógeno de la materia prima. Para hacer posible la inmovilidad del carbón activado, una columna de tipo de lecho fijo es una realización preferida, ya que este tipo se utiliza normalmente para la adsorción de líquidos. En una realización adicional, el carbón activado puede ser alojado en una columna de lecho móvil en la que el carbón activado se retira lentamente a medida que se va usando.

[0047] Para la eliminación óptima de nitrógeno del alquitrán de hulla libre de IQ (14) mediante el sistema de eliminación de nitrógeno (16), se pueden diseñar los parámetros de procesamiento para las mejores condiciones de reacción entre el carbón activado y el alquitrán de hulla. Puesto que la adsorción por lo general aumenta con la disminución de temperaturas, se puede alimentar el alquitrán de hulla libre de IQ (14) en el sistema de eliminación de nitrógeno (16) a la temperatura más baja compatible con un flujo adecuado de alquitrán de hulla. Asimismo, se puede alterar opcionalmente el pH para facilitar una mejor adsorción, permitiendo normalmente que el nitrógeno dentro del alquitrán de hulla se encuentre en una condición más adsorbible.

[0048] Otros factores clave en este proceso incluyen el tiempo en el que la materia prima de alquitrán de hulla se encuentra en contacto con el carbón activado. La adsorción depende del tiempo total en el que los componentes de nitrógeno son capaces de estar en contacto con el carbón activado. Por consiguiente, el incremento de tiempo de contacto entre el carbón activado y la materia prima de alquitrán de hulla permite eliminar una mayor proporción del nitrógeno. Entre los métodos para aumentar el tiempo de contacto figuran la reducción de la velocidad de flujo de la materia prima de alquitrán de hulla, el aumento de la cantidad de carbón activado dentro del lecho o el suministro de un área de superficie mayor para el carbón activado.

[0049] Tras la disminución del rendimiento de la adsorción de nitrógeno a partir de la materia prima de alquitrán de hulla, el componente de carbón activado puede ser descartado o reactivado para su uso continuado. En función de los costes de la energía térmica y del precio actual del carbón activado, las consideraciones económicas podrían dictar la eliminación del carbón activado y el depósito de nuevo carbón activado dentro de los lechos estáticos del sistema de eliminación de nitrógeno (16). Si el sistema de eliminación de nitrógeno (16) incluye una o varias columnas de lecho móvil, puede extraerse el carbón activado de forma continua a medida que se usa. De lo contrario, puede apagarse el sistema y se puede eliminar el carbón activado por lotes.

[0050] En una alternativa adicional, el carbón activado del sistema de eliminación de nitrógeno (16) puede someterse a una regeneración en la que el carbón activado se libera de manera significativa de los componentes de nitrógeno adsorbidos. En una realización se permite que el carbón usado fluya desde el sistema de eliminación de nitrógeno (16) a la unidad de regeneración (20) a través de una conexión (18). Los posibles mecanismos para el recorrido del carbón activado desde el sistema de eliminación de nitrógeno (16) a la unidad de regeneración (20) incluyen un flujo inducido por gravedad o una configuración de flujo a presión para el transporte del carbón activado usado a la unidad de regeneración (20). Alternativamente, el lecho estático que contiene el carbón activado usado puede ser completamente desconectado y el carbón activado usado puede ser eliminado por lotes e insertado en el sistema de regeneración (20).

[0051] En una realización del sistema de regeneración (20), el sistema de eliminación de nitrógeno utiliza una técnica de regeneración térmica para reactivar el carbón activado usado. Específicamente, la unidad de regeneración puede incluir un horno o una configuración de horno rotatorio para la vaporización térmica de adsorbentes en el carbón activado. Las temperaturas típicas para la vaporización de las moléculas absorbidas pueden estar comprendidas entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 1000 °C. En una realización, las moléculas absorbidas se vaporizan a una temperatura no superior a aproximadamente 900 °C. En otra realización, la temperatura puede estar comprendida entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 600 °C. En otra

realización adicional, la temperatura puede estar comprendida entre aproximadamente 700 °C y aproximadamente 1000 °C. Alternativamente, puede someterse el carbón activado usado a un tratamiento con vapor para la eliminación de contaminantes. En la regeneración por tratamiento con vapor la temperatura del vapor puede oscilar entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 900 °C durante la eliminación de la mayoría de adsorbentes.

[0052] Con las técnicas de regeneración anteriores, el carbón activado tendrá que ser reemplazado en última instancia, a medida que las técnicas de regeneración térmica y las técnicas de regeneración por vapor oxidan una parte del carbón activado cada vez que se utilizan. Aproximadamente se pierde el 10% en peso del carbón activado durante cada regeneración térmica, mientras que se pierde alrededor del 5% en peso del carbón activado cuando se utilizan técnicas de regeneración por vapor.

[0053] En una realización alternativa del sistema de eliminación de nitrógeno (16) se puede utilizar una variedad de adsorbentes inorgánicos en una configuración de tipo columna para que funcionen como un sistema de eliminación de nitrógeno aún en condiciones moderadas o al menos a temperaturas mucho más bajas que en los procesos pertenecientes al estado anterior de la técnica. Los adsorbentes pueden ser de una variedad de materiales de área de gran superficie, entre los que se incluyen preferentemente alúmina activada, alúmina gamma, alúmina amorfa, titanio, zirconio, gel de sílice, sílice cargado, zeolita y una variedad de óxidos metálicos activos de áreas de gran superficie, entre los que figuran los de níquel, cobre, hierro, etcétera. Estos materiales con sus áreas de gran superficie proporcionan un gran número de sitios activos para la eliminación de componentes de nitrógeno de la materia prima de alquitrán de hulla.

[0054] Específicamente, la alúmina gamma puede tener un área de superficie comprendida entre aproximadamente 1 m²/g y más de 100 m²/g, es bastante rígida y puede adoptar una variedad de formas para la colocación dentro del sistema de eliminación de nitrógeno (16). Estas formas incluyen configuraciones de diferente tamaño de gránulos, nido de abeja, helicoidal y una variedad de polígonos típicos para los reactores de lecho fijo.

[0055] Se pueden utilizar los adsorbentes de alúmina con un tamaño de poro y área de superficie apropiados para la adsorción de componentes de nitrógeno en diferentes formas y estructuras que incluyen, de forma enunciativa pero no limitativa, una variedad de configuraciones de diferente tamaño de gránulos, nido de abeja, helicoidal y una variedad de polígonos típicos para su uso en columnas de lecho fijo. Se pueden utilizar, de manera similar, otros adsorbentes comerciales, como por ejemplo geles de sílice, sílice/alúmina y zeolitas en columnas de lecho fijo. Fuentes comerciales como, por ejemplo, Aldrich Chemical Co., comercializan de forma generalizada dichos adsorbentes, que se utilizan generalmente en separaciones analíticas.

[0056] De forma similar al carbón activado, los adsorbentes inorgánicos, como por ejemplo la alúmina activada, también pueden ser reciclados, ya que su eliminación resultaría muy costosa en la producción de coque de aguja con *puffing* reducido. Los contaminantes más grandes pueden ser eliminados a través de un proceso de tratamiento por vapor en el que el material adsorbente se expone al vapor en un intervalo de temperaturas comprendido entre aproximadamente 100 °C y aproximadamente 500 °C y una presión comprendida entre aproximadamente 6,9 x 10⁴ Pa (10 psi) y aproximadamente 3,4 x 10⁵ Pa (50 psi). En determinadas realizaciones, el intervalo de temperatura superior puede exceder los 500 °C si la eliminación de contaminantes con puntos de ebullición más elevados puede ser beneficiosa. Cualquier contaminante no eliminado del adsorbente puede ser eliminado a través de un tratamiento térmico posterior para regenerar la actividad de adsorción. El proceso de tratamiento térmico incluye temperaturas en un intervalo comprendido entre aproximadamente 500 °C y aproximadamente 900 °C. El tiempo de procesamiento total para la regeneración depende de la temperatura del tratamiento térmico seleccionado que permite al usuario optimizar la regeneración específica del proceso general de producción de coque de aguja. Después de varias regeneraciones, el adsorbente perderá actividad y requerirá su sustitución o reconstrucción.

[0057] Al salir del sistema de eliminación de nitrógeno (16), la corriente de materia prima de alquitrán de hulla tratada (24) se dirige a la unidad de coquización (26). Existe una variedad de métodos para la coquización de una materia prima de alquitrán de hulla, siendo la coquización retardada el método más común para la creación de coque de aguja.

[0058] Una unidad de coquización retardada estándar comprende preferentemente dos o más tambores de coque de aguja que funcionan en un proceso de lote continuo. Normalmente, se llena una parte de los tambores con materia prima, mientras que se somete la otra parte de los tambores a un tratamiento térmico.

[0059] Antes de que se llene un tambor de coque de aguja, se precalienta el tambor mediante gases térmicos recirculados desde la coquización que se produce en el otro conjunto de tambores de coque de aguja. A continuación se llenan los tambores calentados con materia prima de alquitrán de hulla precalentada, en la que la materia prima líquida se inyecta en la parte inferior del tambor y empieza a hervir. A medida que la temperatura y la presión del tambor de coquización aumentan, la materia prima líquida se vuelve cada vez más viscosa. El proceso de coquización se produce a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 450 °C y aproximadamente 500 °C y presiones comprendidas entre aproximadamente la presión ambiental y aproximadamente 6,9 x 10⁵ Pa (100

psi). Poco a poco, la viscosidad de la materia prima de alquitrán de hulla tratada se incrementa y comienza a formar coque de aguja.

[0060] A continuación, el coque producido por el proceso antes mencionado se calcina a temperaturas de hasta 1400 °C o de aproximadamente 1400 °C. El coque de aguja calcinado con *puffing* reducido posee preferentemente un coeficiente de expansión térmica inferior a aproximadamente $2,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, más preferentemente inferior a aproximadamente $1,25 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ e idealmente inferior a aproximadamente $1,0 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Además, el coque de aguja calcinado con *puffing* reducido tiene un contenido de nitrógeno inferior a aproximadamente 0,4% en peso, más normalmente inferior a aproximadamente 0,2% en peso, e idealmente inferior a aproximadamente 0,03% en peso o hasta 0,03% en peso, mientras que el contenido de azufre es inferior a aproximadamente 1,0% en peso, y el coque de aguja muestra una expansión física inducida por nitrógeno muy pequeña durante la grafitización a temperaturas muy por encima de los 2000 °C.

[0061] También se describe en el presente un método para la creación de coque de aguja con *puffing* reducido. Este método incluye: (a) la selección de un alquitrán de hulla; (b) la eliminación de los insolubles en quinolina del alquitrán de hulla para crear un alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos; (c) el paso del alquitrán de hulla libre de insolubles en quinolina a través de un sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado para producir hulla de alquitrán con nitrógeno reducido; (d) la coquización del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido; y (e) la calcinación del coque obtenido a partir del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido para crear un coque de aguja calcinado con *puffing* reducido. El sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado puede incluir carbón activado con un área de superficie de entre aproximadamente 200 m²/g y aproximadamente 3000 m²/g; el carbón activado puede adoptar la forma de fibras de carbono activado. El sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado puede comprender una o más columnas; entre los ejemplos de tipos de columna figuran un tipo de lecho fijo y/o un tipo de lecho móvil. El sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado de la fase (c) puede comprender también una unidad de regeneración; la unidad de regeneración puede utilizar la regeneración térmica a una temperatura de entre aproximadamente 400 °C y aproximadamente 1000 °C. La unidad de regeneración puede utilizar la regeneración por vapor a una temperatura de al menos aproximadamente 100 °C. El coque de aguja con *puffing* reducido de la fase (e) preferentemente posee un contenido de nitrógeno inferior a aproximadamente el 0,4%; más preferentemente, el coque de aguja con *puffing* reducido de la fase (e) posee un contenido de nitrógeno inferior a aproximadamente el 0,2%.

[0062] Otro método descrito es un método adicional para la creación de coque de aguja con *puffing* reducido. Este método adicional incluye: (a) la selección de un alquitrán de hulla; (b) la eliminación de los insolubles en quinolina del alquitrán de hulla para crear un alquitrán de hulla esencialmente libre de insolubles en quinolina; (c) el paso del alquitrán de hulla esencialmente libre de insolubles en quinolina a través de una zona de adsorción para producir hulla de alquitrán con nitrógeno reducido; (d) la coquización del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido; y (e) la calcinación del coque obtenido a partir del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido para crear un coque de aguja calcinado con *puffing* reducido. La unidad de regeneración puede incluir el tratamiento con vapor de los contaminantes del adsorbente; adicionalmente, la unidad puede incluir el tratamiento térmico de los contaminantes del adsorbente.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la creación de coque de aguja con *puffing* reducido que comprende:
 - a. la selección del alquitrán de hulla;
 - 5 b. el paso del alquitrán de hulla a través de un sistema de eliminación de insolubles en quinolina para producir alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos;
 - c. el paso del alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos a través de un sistema de eliminación de nitrógeno de carbón activado para eliminar el nitrógeno del alquitrán de hulla con insolubles en quinolina reducidos mediante la adsorción y para producir alquitrán de hulla con nitrógeno
10 reducido;
 - d. la coquización del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido; y
 - e. la calcinación del coque obtenido del alquitrán de hulla con nitrógeno reducido para crear coque de aguja calcinado con *puffing* reducido.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el alquitrán de hulla del paso (a) posee un contenido de nitrógeno comprendido entre 0,5% en peso y 2% en peso y un contenido de insolubles en quinolina comprendido entre un 2% en peso y un 25% en peso.
3. El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de eliminación de nitrógeno con carbón activado de la
20 reivindicación 1 incluye carbón activado con un área de superficie comprendida entre 200 m²/g y 3000 m²/g.
4. El método de la reivindicación 3, en el que el carbón activado se lava con ácido o es neutralizado parcialmente.
- 25 5. El método de la reivindicación 3, en el que el carbón activado posee grupos funcionales de superficie.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el carbón activado está impregnado.
7. El método de la reivindicación 1, en el que el sistema de eliminación de nitrógeno con carbón activado del
30 paso (c) también comprende una unidad de regeneración.
8. El método de la reivindicación 1, en el que el coque de aguja con *puffing* reducido del paso (e) posee un contenido de nitrógeno inferior al 0,4%.

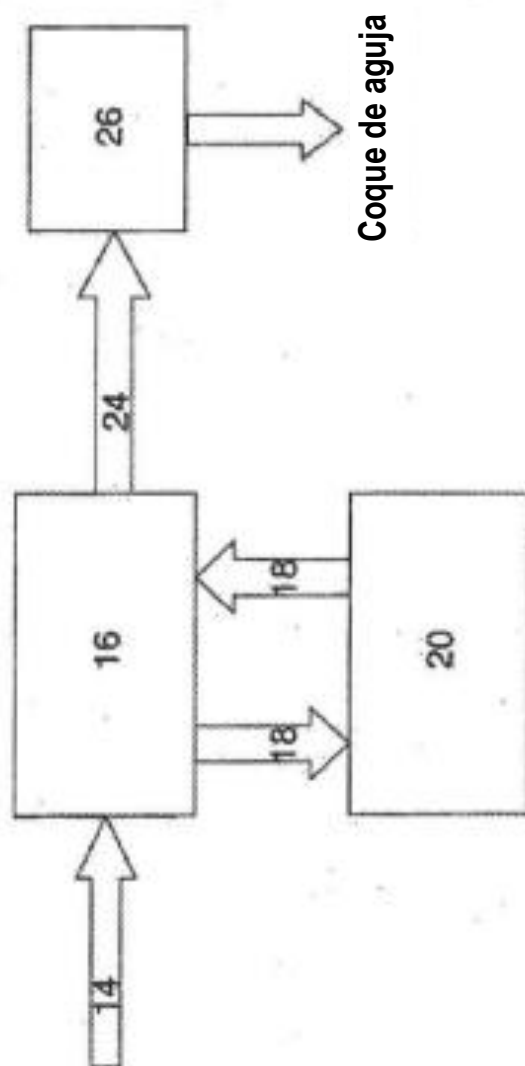


Figura 1