

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(10) ES	(11) NUMERO 477.922	(12) A1
	(13) FECHA DE PRESENTACION 21-2-79	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES: (31) NUMERO 882.336	(32) FECHA 1-3-78	(33) PAIS EE.UU.
---	----------------------	---------------------

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C10B	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
--------------------------	--	--

(64) TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA CALCINAR Y DESULFURAR TERMICAMENTE POR CALENTAMIENTO COQUE DE PETROLEO BRUTO"

(71) SOLICITANTE (S)

GREAT LAKES CARBON CORPORATION

2 43778 CASE  
U.S. 882.336

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

299 Park Avenue, Nueva York, Nueva York, EE.UU.

(72) INVENTOR (ES)

Edward Eugene Hardin, Dean Harrington Guffey y Lloyd Isaac Grindstaff

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE

D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.075)

5 El presente invento se relaciona con un proceso para mejorar las propiedades del coque bruto o "verde" obtenido mediante procesos conocidos de materiales teniendo su origen en el petróleo y particularmente con un proceso para desulfurar y calcinar dicho coque sin prácticamente disminuir su densidad en masa. Tal como se usa en la presente memoria descriptiva, la frase "sin prácticamente disminuir la densidad en masa" se refiere al valor de la densidad en masa del producto final del proceso del invento (coque calcinado y desulfurizado) en relación con la densidad en masa del mismo material de alimentación (coque de petróleo bruto) después de la calcinación convencional.

10 La principal fuente de coque industrial de petróleo se origina en el coquizador demorado, y es producido en temperaturas de aproximadamente 900° F. (482° C) mediante métodos bien conocidos en la profesión. Desgraciadamente, muchos coques de petróleo producidos por este método y otros métodos conocidos contienen cantidades apreciables de azufre, y no pueden ser directamente utilizados en la fabricación de productos de carbono debido a esta impureza. Los productores de aluminio por ejemplo, que son los mayores consumidores del coque de petróleo calcinado, exigen coque con bajo contenido de azufre para cumplir con los requisitos de control de la contaminación. Resulta por lo tanto imperioso que un proceso económico sea disponible para producir una reducción práctica en el contenido de azufre de estos coques, deseablemente a un nivel menor de 2 peso %, y preferiblemente a un nivel menor de 1,5 peso %.

25 El coque de petróleo bruto para propósitos industriales es calcinado convencionalmente en temperaturas en

la gama de aproximadamente 1150°-1300° C., por métodos bien conocidos en la profesión para remover una porción mayor del contenido de materia volátil del coque y proporcionar densidad y conductividad aumentadas. Durante la calcinación prácticamente completa, el contenido de materia volátil del coque de petróleo es comúnmente reducido a menos del 1 peso % y preferiblemente a menos de 0,5 peso %. Se sabe que las temperaturas comúnmente usadas para la calcinación no son suficientemente altas para producir la desulfurización del coque.

Una propiedad física del coque de petróleo calcinado que es reconocida en la profesión como útil para determinar la calidad del coque es la densidad en masa, que es el peso por unidad de volumen de las partículas de coque teniendo una gama de tamaño definida. Este valor es comúnmente expresado en libras/pie cúbico o gramos/100cc. Se sabe que la densidad en masa del coque calcinado debe ser mantenida tan alta como sea posible para proporcionar propiedades deseables, tales como alta resistencia, a los productos hechos del coque. Por ejemplo, la relación de resistencia, reactividad y consumo de los ánodos de carón usados en la producción electrolítica del aluminio están directamente relacionados con la densidad en masa del coque de petróleo calcinado usado en la fabricación de tales ánodos. Una reducción de más de 10 por ciento de la densidad en masa del coque convencionalmente calcinado prácticamente afectará las propiedades de un producto de carbón conteniendo tal coque.

Se conoce como desulfurizar el coque de petróleo bruto mediante el calentamiento directo del coque en una

etapa sencilla a una temperatura por encima de aproximadamente 1500° C., en un horno rotatorio o en un horno similar. La experiencia ha ensañado que mientras que este procedimiento reduce efectivamente el contenido de azufre del coque, la densidad en masa y otras propiedades físicas son substancialmente deterioradas durante el proceso de desulfurización, al compararse con las propiedades del coque después de la calcinación en temperaturas convencionales.

En el pasado, procesos de varias etapas han sido desarrollados para la desulfurización del coque de petróleo, particularmente el coque fluido con alto contenido de azufre.

Un método conocido en la profesión para la desulfurización por etapas del coque de petróleo incluye por lo menos una etapa en donde el coque es tratado con gas hidrógeno en temperatura elevada. Las patentes de invención de los Estados Unidos de América Nros. 2.721.169; 2.812.289 y 3.007.849 revelan en forma general tal método para la desulfurización de coque fluido. Este método de tratamiento es costoso debido al relativamente largo tiempo de tratamiento requerido y al costo del hidrógeno. Además, se sabe que un tratamiento con hidrógeno del coque de petróleo en temperatura elevada tiene un efecto dañino en varias propiedades físicas del coque, particularmente en la densidad en masa, comparado con las propiedades del coque después de la calcinación convencional.

Otro método por etapas para la desulfurización del coque de petróleo comprende en forma general calentar el coque en temperaturas tales que esencialmente toda la materia volátil es removida y luego calentar el coque des-

provisto de materias volátiles a temperaturas tales que esencialmente todo el azufre es expelido separadamente de los componentes volátiles. Las patentes de los Estados Unidos de América Nros. 2.743.218 y 2.819.204 y la patente británica No. 755.061 revelan en forma general tal proceso de remoción del azufre. Sin embargo, se ha descubierto que la remoción de toda la materia volátil del coque de petróleo en una temperatura elevada antes del calentamiento adicional del coque a una temperatura suficiente para desulfurizar el coque produce una reducción substancial en la densidad en masa del coque, al compararse con la densidad en masa del coque después de la calcinación convencional. Además, una apreciable cantidad menor de combustible externo es requerido para calentar el coque conteniendo materia volátil de la primera etapa del proceso del presente invento a las temperaturas de desulfurización según se compara con el coque de petróleo totalmente desprovisto de materias volátiles.

La patente de invención de los Estados Unidos de América No. 2.716.628 se refiere a un proceso para la desulfurización de coque de petróleo en donde el coque es mantenido en una zona de impregnación por calor por un período de aproximadamente seis a veinte horas en una temperatura de 2500° a 3000° F. (1371° a 1649° C.), y luego puesto en contacto con un gas combustible, preferiblemente metano, en una zona de enfriamiento, el coque en la zona de impregnación por calor siendo puesto en contacto con gas de la zona de enfriamiento en la presencia de oxígeno, la oxidación del coque siendo reducida al mínimo por la combustión preferente del gas combustible de la zona de enfriamiento. Un

exceso de gas más allá de lo requerido para la combustión es utilizado para proporcionar un medio de transferencia de calor entre las zonas. Este proceso es prohibitivamente costoso debido al requisito de exceso de gas combustible, la necesidad de una fuente para el gas conteniendo oxígeno y el tiempo requerido para el tratamiento de impregnación por calor. Se sabe que el tratamiento de coque de petróleo con un gas conteniendo oxígeno en temperatura elevada tiene un efecto dañino en su densidad en masa debido al excesivo quemado del material de carbono, el cual quemado causa una relativamente rápida pérdida de materia volátil en el coque, aumentándose así la porosidad.

La patente de los Estados Unidos de América No. 3.369.871 se refiere a un proceso de etapas múltiples para la fabricación de un producto de carbón metalúrgico con bajo contenido de azufre a partir de coque de petróleo verde comprendiendo calentar el coque en una temperatura de por lo menos 300° F (149° C.) mientras se hace fluir un gas conteniendo oxígeno sobre aquél para reducir el contenido de azufre del coque, calentando el coque desulfurizado en una temperatura de por lo menos 1600° C., y preferiblemente en aproximadamente 1800°-3500° C., o más, para parcialmente grafitar el coque, enfriando el coque parcialmente grafitado a aproximadamente 100° F., (538° C.), y sometiendo el coque enfriado a gases oxidantes hasta que su contenido de azufre sea menor de 0,2%. La densidad en masa del coque resultante de este proceso sería afectada dañinamente el tratamiento de gas conteniendo oxígeno por las razones antes enumeradas. Además, las temperaturas requeridas para la etapa de grafitación parcial generalmente implican el

uso de costosas técnicas de calentamiento especializadas (v.g., calentamiento por inducción), así como equipo igualmente costoso y especializado.

El presente invento proporciona un proceso para calcinar y desulfurar térmicamente coque de petróleo bruto sin prácticamente reducir la densidad en masa de dicho coque, dicho coque teniendo un alto contenido de azufre y habiendo sido producido por el proceso de coquización demorada, que comprende:

(a) calentar el coque en una primera temperatura en la gama de aproximadamente 490° a aproximadamente 850° C., por un período de tiempo en la gama de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos de tal forma que no más que aproximadamente 70 peso % de la materia volátil contenida en el coque es removida; y

(b) calentar el coque parcialmente desprovisto de materia volátil en una segunda temperatura de por lo menos aproximadamente 1500° C., por un período de tiempo en la gama de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 minutos para prácticamente calcinar totalmente dicho coque y remover una porción mayor del contenido de azufre de éste.

Se hace notar que la temperatura en la etapa (b) del proceso del presente invento es inherentemente superior que las temperaturas convencionales para la calcinación del coque, en razón del hecho que las temperaturas normales de calcinación no son adecuadas para inducir la desulfuración.

Las etapas del tratamiento térmico pueden ser efectuadas mediante cualquier aparato de calentamiento conocido, tal como, por ejemplo, hornos rotatorios u hornos

de hogares múltiples, y es práctico y económico para las operaciones industriales actualmente equipadas para la calcinación del coque de petróleo. Las etapas pueden ser efectuadas mediante el calentamiento del coque a una primera temperatura como se define en la etapa (a) seguido por el calentamiento adicional a las temperaturas definidas en la etapa (b), o el coque puede ser permitido enfriarse entre las etapas de calentamiento.

Es crítico que por lo menos aproximadamente 30 peso % de la materia volátil del coque sea retenida después del tratamiento térmico inicial. Se ha descubierto que si más de aproximadamente 70 peso % de la materia volátil es removida del coque durante esta primera etapa de tratamiento térmica en lo presente revelada, ocurre una degradación de la estructura del coque, teniendo como consecuencia una reducción substancial de la densidad en masa del resultante coque desulfurizado, al compararse con la densidad en masa del coque después de una calcinación convencional. Además, la materia volátil retenida en el coque está disponible para su utilización como parte del combustible para la etapa final del tratamiento térmico, el cual tratamiento es preferiblemente efectuado en una temperatura en la gama de 1500° a 1650° C., por un período de aproximadamente 30 a 70 minutos.

Las temperaturas y períodos de tratamiento óptimos para las etapas de calentamiento varían con los coques específicos.

Las realizaciones preferidas del novedoso proceso del invento serán ahora descritas en los siguientes ejemplos no limitativos. Las temperaturas y períodos de ca

lentamiento para el tratamiento en dos etapas de desulfuración/calcinación en cada caso fueron seleccionados de tal forma que el contenido volátil original del coque después del tratamiento de la primera etapa no es reducido en más de aproximadamente el 70 peso %. A menos que se especifique de otra forma, todos los valores de la densidad en masa fueron determinados usando una muestra de coque teniendo un tamaño particular entre 3,36 y 4,76 mm (malla -4/+6 de la Escala de tamiz Tyler). Todos los coques empleados en los ejemplos fueron coques de petróleo bruto "regulares", también conocidos en la profesión como coques del tipo "esponja", producidos de cargas alimenticias crudas reducidas mediante el proceso convencional de coquización demorado en una temperatura de aproximadamente 900<sup>o</sup>F. (482<sup>o</sup>C).

#### EJEMPLO 1

Un coque de petróleo crudo o bruto teniendo un contenido de azufre de 4,68 peso % fue reducido a un tamaño de partícula por debajo de 5,66 mm (malla -3-1/2 de la Escala de tamiz Tyler) y térmicamente tratado en dos etapas como sigue. Las partículas de coque fueron introducidas en un horno teniendo una atmósfera de nitrógeno precalentada a 800<sup>o</sup> C. Después que el coque fue expuesto a este tratamiento térmico por 60 minutos, fue removido del horno y se le permitió enfriarse en una atmósfera de nitrógeno para impedir su oxidación. El coque fue entonces introducido en un horno teniendo una atmósfera de nitrógeno precalentada a 1500<sup>o</sup> C., permitiéndosele permanecer en esta temperatura por 45 minutos. El producto totalmente calcinado

tenía un contenido de azufre de 1,33 peso % y una densidad en masa de 58 g/100 cc. El mismo coque tenía una densidad en masa idéntica después de tratamiento en temperaturas convencionales de calcinación. Un tratamiento de desulfuración de etapa sencilla de este coque en 1500° C., por un período de tiempo igual al período empleado para la desulfuración en este ejemplo de acuerdo con el invento, produjo una densidad en masa de solamente 48 g/100 cc.

5

### EJEMPLO 2

Una muestra del coque crudo o bruto empleado en el Ejemplo 1 fue tratada en las mismas temperaturas por los mismos períodos de tiempo que en el primer ejemplo con la excepción que el coque no fue permitido enfriarse entre las etapas del tratamiento. El producto totalmente calcinado tenía una densidad en masa de 58 g/100 cc., y un contenido de azufre de 1,43 peso %.

15

### EJEMPLO 3

Un coque de petróleo bruto teniendo un contenido de azufre de 4,18 peso % fue tratado como en el Ejemplo 1 con la excepción que las dos temperaturas de tratamiento térmico fueron de 500° C., y 1600° C., respectivamente, con períodos de tratamiento de 45 minutos para cada etapa. El producto totalmente calcinado tenía una densidad en masa de 61 g/100 cc., y un contenido de azufre de 0,47 peso %. El coque tenía una densidad en masa de 64 g/100 cc., después de la calcinación convencional y una densidad en masa de solamente 53 g/100 cc., después de un tratamiento de desulfuración de una etapa en 1600° C., por un período de tiempo

20

25

30

igual al período empleado para la desulfuración en este ejemplo de acuerdo con el invento.

#### EJEMPLO 4

5 Una muestra del coque bruto empleado en el Ejemplo 3 fue tratada como en ese ejemplo excepto que la primera temperatura de tratamiento térmico fue de 700° C. El producto totalmente calcinado tenía una densidad en masa de 60 g/100 cc., y un contenido de azufre de 0,40 peso %.

#### EJEMPLO 5

10 Una muestra de coque de petróleo bruto teniendo un contenido de azufre de 3,85 peso % fue tratada como en el Ejemplo 1 con la excepción que las dos temperaturas de tratamiento térmico fueron de 600° C., y 1600° C., respectivamente, con períodos de tratamiento de 45 minutos para cada etapa. El producto totalmente calcinado tenía una densidad en masa de 54 g/100 cc., y un contenido de azufre de 0,39 peso %. El coque tenía una densidad en masa de 56 g/100 cc., después de calcinación convencional y una densidad en masa de solamente 46 g/100 cc., después de un tratamiento de desulfuración de etapa sencilla en 1600° C., por un período de tiempo igual al período empleado para la desulfuración en este ejemplo de acuerdo con el invento.

#### EJEMPLO 6

25 Una muestra del coque bruto empleado en el Ejemplo 5 fue tratada como en ese Ejemplo excepto que la primera temperatura de tratamiento térmico fue de 700° C. El producto totalmente calcinado tenía una densidad en masa

de 56 g/100 cc., y un contenido de azufre de 0,36 peso %.

#### EJEMPLO 7

5 Coque de petróleo bruto teniendo un contenido de  
azufre de 4,83 peso % y un promedio de contenido de mate-  
ria volátil de 12,0 peso % fue alimentado a un horno de  
calcinación rotatorio convencional ajustado para propor-  
10 cionar una máxima temperatura de coque de aproximadamente  
500° C., y un tiempo de residencia de aproximadamente 45  
minutos. El coque recuperado de este procedimiento, que  
tenía un promedio de contenido de materia volátil de 7,4  
peso %, fue alimentado a un horno de calcinación rotatorio  
ajustado para proporcionar una máxima temperatura de coque  
15 de aproximadamente 1520° C., y un tiempo de residencia de  
aproximadamente 60 minutos. El producto final totalmente  
calcinado tenía un contenido de azufre de 1,38 peso % y  
una densidad en masa de 45 lb./pie<sup>3</sup>. El mismo coque tenía  
una densidad en masa de 47 lb./pie<sup>3</sup> después de la calcina-  
ción convencional y una densidad en masa de solamente 41  
20 lb./pie<sup>3</sup> después de tratamiento de desulfuración en etapa  
sencilla en 1550° C.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para calcinar y desulfurar térmicamente por calentamiento coque de petróleo bruto teniendo un alto contenido de azufre y habiendo sido producido por el proceso de coquización demorada, caracterizado por: (a) calentar el coque en una primera temperatura en la gama de aproximadamente 490º a aproximadamente 850º C.,  
15 por un período de tiempo en la gama de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 minutos de tal forma que no más de aproximadamente 70 peso % del contenido de materia volátil de dicho coque es removido; y (b) calentar el coque del que se ha removido parcialmente la materia volátil en una segunda temperatura de por lo menos aproximadamente 1500º C.,  
20 por un período de tiempo en la gama de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 minutos para substancialmente calcinar por completo dicho coque y remover una porción mayor de su contenido de azufre sin prácticamente reducir la densidad en masa del coque.

25 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado por primeramente calentar el coque en una temperatura de aproximadamente 500º C., por aproximadamente 45 minutos y luego calentar el coque, del que se ha removido parcialmente la materia volátil, en una tempe-

ratura de aproximadamente 1520º C., por 60 minutos.

3ª.- Un procedimiento para calcinar y desulfurar térmicamente por calentamiento coque de petróleo bruto.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 29.AGO.1979

P.A.

Fernando de Elzaburu  
Por Poder

