

P - 20.152

Nº 50741

U.S. Serial 803.581

261180



MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

formulada el 22 de Setiembre de 1.960, con el nº 261.180

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de GREAT LAKES CARBON CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 18 East 48th Street, Nueva York, N. Y., Estados Unidos de América, por:

"UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR UN CUERPO DE GRAFITO"

5 La presente invención se refiere a un método para extraer impurezas del grafito, y más en particular a un método para extraer impurezas de los artículos de grafito mediante tratamiento con un tipo específico o clasificación de hidrocarburos clorados, a una temperatura elevada. Este procedimiento es particularmente aplicable a la purificación de ánodos de grafito utilizados en pilas o elementos electrolíticos, y para el grafito a utilizar en la construcción de reactores nucleares.

La presente invención habilita un procedimiento para pu-

261180



rificar un cuerpo de grafito que contenga impurezas metálicas, procedimiento que comprende el caldeo de dicho cuerpo en presencia de un hidrocarburo clorado de un punto de ebullición superior a unos 200° C, a una temperatura lo bastante elevada para formar y volatilizar cloruros de dichas impurezas.

Los cuerpos de grafito utilizados en reactores nucleares y en pilas o células electrolíticas cloro-cáustico (particularmente en células del tipo llamado de mercurio) deben ser relativamente puros en relación con ciertos elementos traza, en particular el vanadio y otros que incluyen cromo, molibdeno y tántalo. Estos elementos, incluso en diminutas cantidades en una pila electrolítica en la que se somete a electrólisis el cloruro sódico para la fabricación de cloro y sosa cáustica, ocasionará un incremento en la producción de gas hidrógeno. En algunos sistemas como, por ejemplo, en la electrólisis del cloruro de sodio en pila de mercurio, la solución de salmuera se devuelve o hace pasar de nuevo, mientras en los demás no. En el sistema de devolución, las concentraciones de estas impurezas metálicas perjudiciales tienden a acumularse en la salmuera con el tiempo. Por lo tanto, los ánodos de grafito utilizados en tales pilas deben ser relativamente puros para que funcionen durante largos periodos antes de que el contenido de hidrógeno resulte excesivo. Cuando la concentración de hidrógeno aumenta al 2% o más, se alcanza una condición explosiva que hace que las operaciones sucesivas presenten riesgo.

Los elementos antes mencionados se abren camino hasta el grafito terminado por medio de las materias primas utilizadas en su manufactura, esto es, del coque de petróleo y del adhesivo de pez de alquitrán de hulla. Una parte de estas impurezas se volatiliza al grafitar el grafito, pero a menudo este grafito es inaceptable por contener hasta 50 ppm (partes por millón) de

261180



vanadio, y muchos consumidores de grafito no aceptarán productos que contengan más de 10 ppm. de vanadio.

Hay varios métodos conocidos para purificar el grafito, mediante el uso de halógenos y compuestos halogenados. Ahora bien, todos estos procedimientos utilizan un reactivo gaseoso o líquido relativamente volátil que se introduce en un horno de alta temperatura que contiene las muestras a purificar, a una temperatura usualmente superior a 500° C. Tales métodos implican unos procedimientos costosos y complicados, no obteniéndose una buena difusión del reactivo, particularmente en grandes piezas o secciones de grafito. Uno de los aparatos que hay para poner en práctica tal método previamente conocido es el expuesto en la patente francesa nº 1.135.459, publicado el 29 de abril de 1957. Para distribuir los gases purificadores por todo el horno apretado o empaquetado, se requiere una disposición compleja y bastante frágil de repartidores conductores de gas y tubos porosos. En el mejor de los casos, el aparato no asegura una uniformidad de distribución de gas por alrededor de los cuerpos de grafito. Además, tales métodos son de dudosa utilidad para tratar grandes y voluminosas piezas de grafito, porque los gases purificadores se difunden sólo con dificultad, y en ocasiones de ninguna manera, hacia el interior de tales piezas. Asimismo, dichos métodos tienen un gran desperdicio de reactivo.

Se ha descubierto que los cuerpos grandes de grafito pueden purificarse mediante caldeo del grafito a elevada temperatura en presencia de cierto tipo o clase de hidrocarburo clorado, de modo que los productos de descomposición de tales reactivos quedan en íntimo contacto con el grafito y se difunden en su interior.

El principal objeto de esta invención consiste en un mé-

261180



5 todo sencillo y económico de eliminar impurezas, en particular vanadio, del grafito mediante un procedimiento que no necesita procesos o aparatos complicados, ni exige la manipulación de agentes purificadores gaseosos o altamente volátiles a elevadas temperaturas.

10 El mencionado objeto se logra caldeando artículos de grafito en presencia de hidrocarburo clorado de un punto de ebullición superior a 200°C, y que puede ser introducido en o colocado alrededor del artículo de grafito a la temperatura ambiente, antes de la etapa de caldeo, a una temperatura lo bastante elevada para formar y volatilizar los cloruros de las impurezas metálicas. De preferencia, esta temperatura será de al menos 1000° C.

15 Se ha descubierto que el proceso de esta invención es adecuado para la purificación de artículos de grafito solamente, y no aplicable a la del llamado carbono cocido al gas. Apparently, el vanadio y otras impurezas determinadas se combinan en los cuerpos de carbono cocido en un estado diferente o menos reactivo que en el grafito.

20 En una amplia forma de ejecución, este invento comprende un procedimiento para la eliminación de impurezas de carburo metálico, tal como carburo de vanadio, del grafito, procedimiento en el cual un hidrocarburo clorado de un punto de ebullición superior a 200° C se emplea para impregnar un artículo de grafito o bien se mezcla con un portador tal como coque de resistencia, que entonces se coloca apretado o como empaquetadura alrededor del artículo de grafito en el horno eléctrico en el cual se disponen los artículos de grafito y se caldea a elevadas temperaturas. Después de la preparación antedicha, los artículos de grafito se empaquetan o aprietan en el horno de manera tal que excluye

30



261180

la combustión del grafito, y el horno se caldea usualmente al menos a 1000° C para efectuar la purificación.

5 En una forma preferida de ejecución de este invento, la eliminación o extracción del vanadio y otras impurezas metálicas por medio de los reactivos y métodos aquí expuestos se perfecciona empleando bien un gas inerte, tal como el nitrógeno, argón, etc., o bien un cloruro de metal alcalino-térreo o un cloruro de metal alcalino, mientras los artículos de grafito se caldean con el reactivo. Estos materiales sirven para "barrer" el cloruro de vanadio y otros cloruros metálicos expulsándolos de la zona de reacción y reduciéndose con ello el tiempo necesario para la purificación.

10 En una forma específica de realización del presente invento, los artículos de grafito se impregnan con alrededor de un 1,8% en peso de AROCLOR, que es una marca comercial de un hidrocarburo aromático clorado que se obtiene clorando difenilos o polifenilos, por lo general hasta que el contenido de cloro del hidrocarburo clorado aumenta hasta un 50 % o más, en peso. Puede utilizarse una gran variedad de compuestos de este tipo general, incluidos los que se exponen en la Enciclopedia de Tecnología Química (publicada por la Interscience Encyclopedia, Inc., 1949), vol. 3, págs. 826 a 831, haciéndose particular referencia a la tabla de la página 827. Utilizando AROCLOR, éste se disuelve en un disolvente adecuado, tal como el tolueno o disolventes minerales, y la solución resultante se utiliza para impregnar los artículos de grafito de modo que estos últimos contengan alrededor de un 1% o más del AROCLOR, basado en ausencia de disolvente. Los artículos de grafito impregnados se caldean después, por ejemplo en un horno eléctrico en una corriente de nitrógeno gaseoso, a una temperatura de al menos 1000° C, y preferiblemen-

261180



te a 1500° C. El análisis del grafito purificado indica que el contenido de vanadio se reduce de un valor inicial de 47 ppm., bajando a 1,9 ppm., y el contenido total de cenizas se reduce desde una proporción inicial de 0,08% hasta 0,039%.

5 El otra forma de ejecución del invento, se meten cuerpos de grafito apretados en un horno eléctrico de caldeo por resistencia, con una mezcla de coque de petróleo calcinado o coque metalúrgico en polvo muy fino que lleva distribuido un 8 a 9% en peso de AROCLOR en polvo, basado en el peso del grafito. Un
10 horno adecuado para poner en práctica este método purificador es un horno comercial utilizado para grafitar electrodos de carbón, tal como se ilustra y estudia en el libro Industrial Carbon (Carbono Industrial), de C. L. Mantell, segunda edición (D. Van Nostrand Company, Inc. 1946), en los capítulos XIII y XVI. Después de empacado o atestado el horno, se conecta la energía y
15 se caldea el "paquete" a 1500° C. El contenido de vanadio del grafito se reduce desde una proporción inicial de 57 ppm. hasta unas 7 ppm., aproximadamente.

Según otra forma de realización de este invento, se im-
20 pregnan artículos de grafito con un 5,4% en peso de AROCLOR (65% de cloro) disuelto en espíritus o disolventes minerales, y los artículos o muestras, exentis de disolvente, se caldean a una temperatura de 2500° C en un horno tubular, con un "barrido" de gas nitrógeno. El contenido de vanadio de los artículos de
25 grafito se reduce desde una proporción inicial de 54,5 ppm. a unas 4,0 ppm.

Como agente purificador, conforme a esta invención, puede utilizarse cualquier hidrocarburo clorado que tenga un punto de ebullición superior a por lo menos 200° C. Son particularmente
30 adecuados para ello los materiales de AROCLOR arriba mencio-

261180



nados, y la cera de parafina clorada con un 30% a 70% de cloro como, por ejemplo, el compuesto de que se puede disponer en la industria bajo el nombre comercial de CHLOROWAX, manufacturado por la Diamond Alkali Company y que se estudia en la Enciclopedia de Tecnología Química, vol. 3, pág. 782. La composición disponible en el mercado bajo el nombre comercial de Halowax resulta útil asimismo para la práctica de esta invención. Estas composiciones son mezclas de naftalenos clorados que fabrica la Union Carbide Corporation, y se estudian en el vol. 3, pág. 836 de la Enciclopedia de Tecnología Química. Además de las composiciones precedentes, pueden utilizarse como reactivos, en el procedimiento de la invención, los residuos alquitranosos con contenido de cloro que se obtienen de la fabricación de las composiciones antedichas. El residuo alquitranoso obtenido de la fabricación de AROCLOR se encuentra en el mercado bajo el nombre registrado de MONTAR, y éste, mezclado con el coque de resistencias, resulta particularmente adecuado como reactivo para purificar ánodos de grafito en un horno eléctrico de resistencia.

Además de las composiciones cloradas que se mencionan más arriba, son también adecuadas las siguientes, para la puesta en práctica del procedimiento de la presente invención:

	<u>Punto de ebullición</u>	<u>Punto de fusión</u>
	<u>°C</u>	<u>°C</u>
Clorodifenilo (o)	267-8	34
" (p)	282	75-6
Cloronaftaleno(a)	259,3	-
" (b)	264,6 (751mm)	56-7

261180



		Punto de ebullición °C	Punto de fusión °C
	Dicloro-difenilo (3,3')	322-4	23
	" (4,4')	315-9	148
	Dicloronaftaleno (1,2)	282	37
5	" (1,3)	291 (775mm)	61,5
	" (1,4)	286-7 (740mm)	67,8
	" (1,7)	285-6	63-4
	" (2,6)	285	135-6
	Triclorobenceno (1,2,3)	218-9	52-3
10	" (1,2,4)	213	17
	" (1,3,5)	208,5 (764mm)	63,5
	Tetraclorobenceno (1,2,3,4)	254 (761 mm)	46,7
	" (1,2,3,5)	246	54-5
	" (1,2,4,5)	240-6	138-40
15	Pentaclorobenceno Cl_5C_6H	275-7	85-6
	Pentaclorocosano $C_{25}H_{52}Cl_5$	282-4 (40 mm)	53-4
	Pentaclorodecano	270,5	10
	Pentacloroetilbenceno	277	-20
	Pentaclorometilbenceno	230-1	53
20	Hexacloroetano	262 (15 mm)	56,6
	Hexaclorobenceno	185,5 (776,7mm)	186,9-7,4

Se ha descubierto que la purificación de cuerpos de grafito con los reactivos aquí expuestos se producirá mejor a temperaturas superiores a 1000° C, de preferencia con una concentración de reactivo de alrededor de 1,0% o mayor, en peso del material de grafito a purificar.

La expresión "un hidrocarburo clorado", tal como se utiliza en la presente Memoria descriptiva y en las reivindicaciones finales, incluye asimismo mezclas de los materiales o reactivos aquí descritos.

261180



En otra realización del invento ánodos de grafito (de 50,80 cm x 33,02 cm x 8,25 cm) utilizados en una pila o célula Solvay tipo V para la electrólisis de salmuera de cloruro sódico, se colocarán en un horno eléctrico comercial de resistencia del tipo más arriba mencionado, utilizando coque de petróleo calcinado de bajo contenido de vanadio como material para la resistencia, y el horno se hallaba adecuadamente aislado. Con el coque de resistencia, antes de cargar el horno, se mezclaron alrededor de un 5% en peso de AROCLOR en polvo (65% de cloro) y 2% en peso de cloruro cálcico en polvo. Ambas concentraciones de reactivos se refieren al tanto por ciento en peso de los ánodos de grafito. Como alternativa, los reactivos pueden mezclarse con el coque de resistencia mientras este último se aprieta por alrededor de los ánodos de grafito. Se aplicó energía a los ánodos cabeza del horno, y se llevó la temperatura del "paquete" a unos 2200° C aproximadamente. El contenido de vanadio de los ánodos purificados, según se ha visto, es menor de 2 ppm.

En otra forma más de realización del invento, se disuelve un cloruro de metal alcalino o un cloruro de metal alcalinotérreo, tal como cloruro sódico o cloruro cálcico, respectivamente, en un disolvente adecuado, utilizándose la solución como agente de impregnación de los cuerpos de grafito. La concentración del soluto y la cantidad introducida en los poros del grafito se regula de modo que, después de secados los cuerpos para eliminar el disolvente queda en los mismos una cantidad residual del reactivo inorgánico, en cantidad comprendida entre alrededor de 2% a 5% en peso (basado en el grafito). Los cuerpos de grafito resultantes pueden luego impregnarse con una solución de hidrocarburo clorado del tipo que aquí se menciona, y caldearse en un horno para eliminar las impurezas metálicas, en particular las impurezas de car-

261180



5 buro metálico, bien en presencia de una corriente de gas inerte o bien apretando o "empaquetando" en coque de resistencia los cuerpos de carbono impregnados y caldeando los cuerpos empaquetados a las temperaturas que aquí se especifican. Este procedimiento es particularmente útil cuando se desea purificar artículos de grafito dotados de una gran sección recta.

10 Los reactivos purificadores aquí expuestos pueden emplearse de diversas maneras. Un método preferido consiste en mezclar los reactivos con el coque de resistencia utilizado en un horno de resistencia eléctrica, antes de cargar la resistencia en el horno. Pueden emplearse como alternativa numerosos métodos, tales como el de distribuir cantidades incrementales en el "paquete" del horno en capas alternas de material de resistencia y reactivo; impregnar el material de carga de grafito con reactivo líquido o fundido y dispersar el cloruro inorgánico en el coque de resistencia; recubrir, impregnar el coque de resistencia con reactivo; o distribuir cantidades apropiadas de reactivos por entre las cavidades formadas por unos agentes especiales de empaquetadura para los cuerpos de grafito.

15 El procedimiento de esta invención se ilustra de modo más específico por medio de los ejemplos que siguen:

25 EJEMPLO I

30 Unas muestras de grafito de 3,17 cm x 15,87 x 7,62 cm se impregnaron con una solución al 30% de AROCLOR en tolueno. Las muestras se secaron al aire, viéndose que contenían alrededor del 4 al 5% de AROCLOR. Las muestras se colocaron en



26 - 80

recipientes de grafito y empaquetaron con coque de resistencia. Los recipientes se colocaron entonces en un horno de tubo y se caldearon a distintas temperaturas finales, utilizando gas nitrógeno de barrido. Los resultados son los que se resumen en la tabla II.

5

TABLA II

	<u>Muestra n^a</u>	<u>Temp. final °C</u>	<u>%AROCLOR</u>	<u>%cenizas</u> ⁺	<u>V (ppm)</u>
10	1	0	0	0,105	54,5
	2	600	4,6	0,090	33,4
	3	1000	5,5	0,068	2,9
	4	1500	5,8	0,040	3,3
	5	2500	5,4	0,017	4,0

15

+ A 650^o C, con atmósfera de oxígeno.

Los datos arriba indicados muestran que la extracción de vanadio respecto del grafito tiene una temperatura de umbral de alrededor de 1000^o C.

20

EJEMPLO II

En un recipiente adecuado se apretó y empaquetó por alrededor de unos ánodos de grafito una mezcla de 8,4 % de AROCLOR (en peso del material de grafito) y coque de petróleo calcinado. El recipiente fué caldeado en un horno de tubo a razón de 750^oC por hora hasta alcanzar una temperatura final de 1500^oC. Los ánodos de grafito purificado tenían un contenido de vanadio de 7,2 ppm. Si se utiliza nitrógeno como gas de barrido, o un cloruro de metal alcalino tal co-

30



261180

mo cloruro sódico o potásico, o un cloruro de metal alcali-
no-térreo tal como cloruro de calcio o de magnesio, el con-
tenido de vanadio de los ánodos de grafito purificado se re-
duce a menos de 2 ppm.

5

EJEMPLO III

En el fondo de un horno de resistencia eléctrica del
tipo descrito en la referencia de Mantel antes citada se em-
paquetó una capa de carbono termoatómico (tal como se define
10 en la patente U.S. nº 2.527.595), formando un lecho de ais-
lamiento y actuando a manera de soporte de los ánodos de gra-
fito a purificar. Como conductor de corriente eléctrica, a
cada extremo del horno, se utilizó un lecho de coque de re-
15 sistencia de 15,24 cm., de bajo contenido de vanadio, colo-
cándose una capa de 3,81 cm. de resistencia de coque de pe-
tróleo calcinado encima del carbono termoatómico. Sobre la
capa de coque de petróleo se colocaron unos ánodos de grafito
de 50,80 cm x 31,75 cm x 8,25 cm con un contenido de vanadio
20 de 65 ppm, dejando un espacio de 2,54 cm entre los ánodos.
Los espacios o huecos entre los ánodos se llenaron de coque
de petróleo calcinado y cloruro cálcico finamente dividido
(2 % en peso de los ánodos). A continuación se dispersó una
25 harina de grafito (50% de menos de malla 200) sobre la super-
ficie de los ánodos, para proporcionar una mejor junta eléc-
trica entre ánodos. La fila de ánodos siguiente se colocó
sobre la fila inferior, poniéndose luego un 4% en peso de
AROCLOR en los huecos entre ánodos. Sobre los ánodos se co-
locó una capa del material de resistencia de coque de petró-
30 leo con AROCLOR disperso sobre el mismo hasta llevar la can-



261180

5 tidad final de AROCLOR a un 5% del peso de los ánodos de grafito. Entre las paredes exteriores del horno y la "empaqueta-
10 da" de horno, y como tapa sobre el horno, se utilizó un aislamiento de carbono termoatómico. El horno fué
15 caldeado a una temperatura final de 2250°C en un periodo de cinco horas. El contenido de vanadio de los ánodos se redujo a 0,2 partes por millón.

20 Si bien en los ejemplos específicos que anteceden se estudia solamente el empleo del AROCLOR como reactivo,
25 se sobrentiende que a los fines previstos resultan igualmente adecuados los demás reactivos de hidrocarburo clorado aquí indicados. Asimismo, puede utilizarse cualquier haluro de metal alcalino o alcalino-térreo para contribuir a la
30 eliminación del cloruro de vanadio y de otros cloruros metálicos que se producen debido a la acción del reactivo de hidrocarburo clorado sobre estas impurezas metálicas.

N O T A

35 Los puntos de invención, propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

40 1ª. - Un procedimiento para purificar un cuerpo de grafito que contiene impurezas metálicas, que comprende calentar dicho cuerpo en presencia de un hidrocarburo clorado que tenga un punto de ebullición superior a unos 200°C hasta una temperatura suficientemente alta para formar y volatilizar cloruros de dichas impurezas.

45 2ª. - Un procedimiento según el punto 1ª, en el cual la purificación se realiza a una temperatura de 1000°C por



261180

lo menos.

3º. - Un procedimiento según los puntos 1º ó 2º, que comprende calentar dicho cuerpo en presencia del hidrocarburo clorado y por lo menos un agente del grupo consistente en metal alcalino, cloruro de metal alcalino-térreo y mezclas de los mismos.

4º. - Un procedimiento según los puntos 1º, 2º ó 3º, que comprende retirar los cloruros metálicos resultantes de la zona de purificación por medio de un agente gaseoso que es sustancialmente inerte con respecto al grafito en las condiciones de obtención.

5º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual el cuerpo de grafito se impregna con dicho hidrocarburo clorado.

6º. - Un procedimiento según el punto 5º, en el cual el impregnante es un compuesto de bifenilo clorado.

7º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores 1º a 4º, que comprende rodear varios de dichos cuerpos con partículas de coque y con el hidrocarburo clorado y calentar los cuerpos empaquetados.

8º. - Un procedimiento según el punto 7º, en el cual las partículas de coque, una composición de bifenilo clorado y cloruro cálcico se mezclan entre sí antes de rodear con ellos los cuerpos de grafito.

9º. - Un procedimiento según el punto 7º, según el cual los cuerpos de grafito se empaquetan añadiendo alternadamente las partículas de coque, una composición de difenilo clorado y cloruro de calcio.

10º. - Un procedimiento según el punto 1º, que comprende impregnar dicho cuerpo con al menos un agente



261180

del grupo consistente en cloruro de metal alcalino, cloruro de metal alcalino-térreo y mezclas de los mismos, y calentar el cuerpo impregnado en presencia del hidrocarburo clorado.

5 11º. - Un procedimiento según el punto 10º, según el cual el cuerpo impregnado se impregna todavía con dicho hidrocarburo clorado.

12º. - Un procedimiento según el punto 11º, en el cual el impregnante es un compuesto de difenilo clorado.

10 13º. - Un procedimiento según cualquiera de los puntos anteriores, en el cual la impureza metálica es carburo de vanadio.

14º. - Un procedimiento para purificar un cuerpo de grafito.

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

Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 27 SET. 1950

P. A.

Alberto de Ezaburu

[Handwritten signature]

AC=fe