

357911



MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de una

PATENTE DE INVENCION

Solicitante: GREAT LAKES CARBON CORPORATION.

Residencia: 299 Park Avenue, NEW YORK, N.Y., Estados Unidos.

Enunciado: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COQUE  
CALCINADO".

Prioridad: de la solicitud de patente estadounidense No.  
666.170 del 7 de Setiembre de 1967.

- . - . -



• 6

Se refiere esta invención a un procedimiento único para la separación de coques en partículas en forma de agujas y en partículas de forma distinta a las agujas, a partir de coques calcinados contentivos de una fracción de cada clase.

5

Este invento afecta asimismo a un procedimiento único para confeccionar cuerpos de carbón o de grafito. Se refiere más particularmente la invención a un nuevo método de confección de cuerpos de carbón o de grafito de un grado elevado de anisotropía, o baja expansión térmica en dirección axial, que comprende la alineación de las partículas de coque en forma de agujas por extrusión u otras técnicas de conformación. Los cuerpos de carbón extrusionado que poseen un alto grado de anisotropía son particularmente adecuados en aplicaciones en la que se desee conducción de electricidad con mínimas pérdidas de energía, por ejemplo en los hornos y cámaras eléctricos utilizados en las industrias metalúrgicas. Los cuerpos de grafito que poseen un alto grado de anisotropía son particularmente útiles como electrodos de grafito para los hornos eléctricos en la producción de acero y otros metales. En tal uso, los "trenes" de electrodos (esto es, cierto número de electrodos acoplados entre sí por medio de casquillos roscados y manguitos de conexión, y suspendidos mecánicamente de la parte superior del horno) son los que típicamente se emplean. Es importante que la expansión térmica y la resistividad de los electrodos individuales del "tren" se mantengan lo más bajas posible en la dirección axial del "tren", a fin de reducir a un mínimo las pérdidas de energía y los problemas mecánicos. Los cuerpos de grafito de un alto grado de anisotropía o baja expansión térmica resultan también particularmente apro-

10

15

20

25

30



piados para ser utilizados como dichos "manguitos".

La fabricación de tales cuerpos o electrodos de carbón o grafito, de un alto grado de anisotropia en la dirección axial, y el uso de coque calcinado del tipo aguja (pór ejemplo coque procedente de coque de petróleo en crudo, en retorta retardada) se ha descrito ya en este ramo industrial, por ejemplo en la Patente de EE.UU. 2.775.549. Esta patente expone asimismo las ventajas de tales electrodos, tales como el más bajo C.E.T. (coeficiente de expansión térmica) y resistividad, en comparación con los electrodos hechos de coque de petróleo amorfo. El objeto de esta patente, sin embargo, corresponde tan solo a técnicas para la obtención de coke en agujas a partir de un residuo de petróleo. Para obtener un alto rendimiento o un alto porcentaje de coke en forma de agujas "coquizando" un residuo de petróleo, es necesario por lo general alterar algo las operaciones en la refinería de petróleo, con el resultado de que es necesario un tratamiento adicional y/o que se obtienen menores rendimientos de gasolina y de gas-oil. Este tratamiento adicional y estas pérdidas de producto, aumentan, naturalmente el costo que el comprador ha de pagar por el coque en forma de agujas, en relación con el del coque regular.

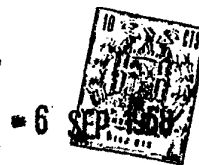
Los términos "regular" y "en forma de agujas" cuando se utilicen en el sentido antedicho, designan el grado o porcentaje de la estructura o partículas en forma de agujas que posea el coque, lo que típicamente se mide por el grado de anisotropia o el C.E.T. en dirección axial de los artículos de grafito hechos con el coque. Por ejemplo, los artículos de grafito hechos de coque en forma de agujas pueden poseer típicamente un C.E.T. de  $4 \text{ a } 8 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada<sup>2</sup>C. (1 pulgada =



2,54 cm), mientras que los confeccionados a partir del coque regular pueden poseer típicamente un C.E.T. de  $15 \text{ a } 30 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C cuando se mide dentro de los mismos límites de temperatura en la dirección axial. Los antedichos valores C.T.E. y cuantos siguen son los coeficientes medios de la expansión térmica medida dentro de los límites de temperatura de 20 a 100°C.

Algunos coques regulares son más anisotrópicos que otros y los artículos en grafito hechos con ellos pueden poseer un C.E.T. de  $10 \text{ a } 12 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C, en lugar del C.E.T. típico indicado de  $15 \text{ a } 30 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C. Un coque que produzca un artículo de grafito de un C.E.T. de entre aproximadamente  $10$  y aproximadamente  $12 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C no se consideraría como un buen coque en agujas si se utilizara con el propósito de confeccionar cuerpos de grafito anisotrópicos y, sin embargo, resulta notablemente mejor que un coque regular típico, utilizado a tal objeto.

Un descubrimiento del presente invento es el de que es posible dividir tanto los coques regulares, de un C.E.T. situado entre aproximadamente  $10$  y aproximadamente  $12 \times 10^{-7}$ , como los coques en agujas, en dos fracciones, siendo cada fracción más valiosa para determinados fines que el material de coque original inicial. Esta división beneficiadora del coque, del presente invento, se lleva a efecto por medio de una operación mecánica posterior al coque y a la calcinación, en la que las partículas en forma de agujas, del coque, son separadas de las partículas de coque de forma distinta a las agujas, contenidas en un volumen de coque calcinado que contiene ambos tipos de partículas. La invención es particularmente aplicable al coque calcinado derivado del coque de petróleo bruto de re-



torta retardada, y así se expone más lejos, como ejemplo. No obstante, sus principios pueden aplicarse ventajosamente a cualquier coque anisotrópico calcinado (por ejemplo, coque que contenga partículas en forma de agujas) independientemente de cuál sea su origen. Tales coques comprenden asimismo coques hechos de residuos de alquitrán de carbón purificados y coques hechos de residuos aromáticos resultantes de fracciones de petróleo por destilación destructiva o "cracking", en las operaciones petroquímicas, por ejemplo residuos de "cracking" de nafta para producir etileno.

Estas partículas de coque en forma de agujas "mecánicamente" separadas se utilizan después como parte o como la totalidad del agregado en la fase de extrusión, de la fabricación de cuerpos anisotrópicos de carbón o grafito. Este procedimiento y sus ventajas se fundan en el hecho de que algunos coques "regulares" en bruto, cuando se calcinan, poseen un grado de estructura de agujas o porcentaje de partículas en forma de aguja importante, por ejemplo, típicamente, de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 %. Esto es un hecho cierto, independientemente de que el coque "regular" sea "derivado del petróleo" o "derivado de alquitrán de carbón" o "derivado de operación petroquímica".

Este procedimiento de separación mecánica y las ventajas del mismo son asimismo aplicables en la conversión de coques en forma de agujas en coques con más partículas aún en forma de agujas o coques anisotrópicos. Por ejemplo, los coques de agujas que dan productos de grafito de un C.E.T. de entre aproximadamente 8 y aproximadamente  $4 \times 10^{+7}$  pulgadas/pulgada/°C (1 pulgada = 2,54 cm) contienen entre aproximadamente 15 y aproximadamente 70 % de partículas en forma de agujas, considerándose el resto de las partículas como no en forma de agujas o sensiblemente



\* 6 SEP. 1968

te redondas y/o sensiblemente cúbicas. Separando las partículas en forma de agujas de las partículas de forma distinta a las agujas, podrán rebajarse notablemente los C.E.T. de los productos de grafito resultantes.

5 Es también sabido que algunos coques en bruto de agujas se dañan durante la fase de calcinación debido a la aglomeración o fusión de las partículas. Las fases de trituración y cribado y separación empleadas en los procedimientos de la presente invención sirven para contrarrestar y vencer este  
10 desventajoso fenómeno, al contrario de lo que ocurre en las técnicas usualmente empleadas en la fabricación de artículos de carbón o grafito a partir de coques de agujas.

Otro hallazgo dentro del presente invento es que  
15 las partículas de coque calcinadas, en forma de agujas pueden separarse eficaz y mecánicamente de las partículas de forma distinta a las agujas de algunos coques "regulares" calcinados, y que si se preparan artículos y electrodos de carbón o grafito con estas partículas separadas, ofrecerán propiedades comparables o en competencia con las correspondientes a aquéllos  
20 que anteriormente se hacían sólo con coque de agujas. En otras palabras, uno de los hallazgos a que se refiere la presente invención es que pueden prepararse artículos y electrodos de propiedades superiores a partir de algunos "coques" regulares utilizando un procedimiento eficaz y mecánico posterior a la coquización. La ventaja de ello se evidenciará  
25 por las restantes partes de la memoria descriptiva, en la que se comparan las propiedades de los electrodos grafitizados obtenidos siguiendo las directrices de la presente invención, con las propiedades de los electrodos grafitizados producidos a partir del mismo material inicial de coque "regular", calcina-  
30

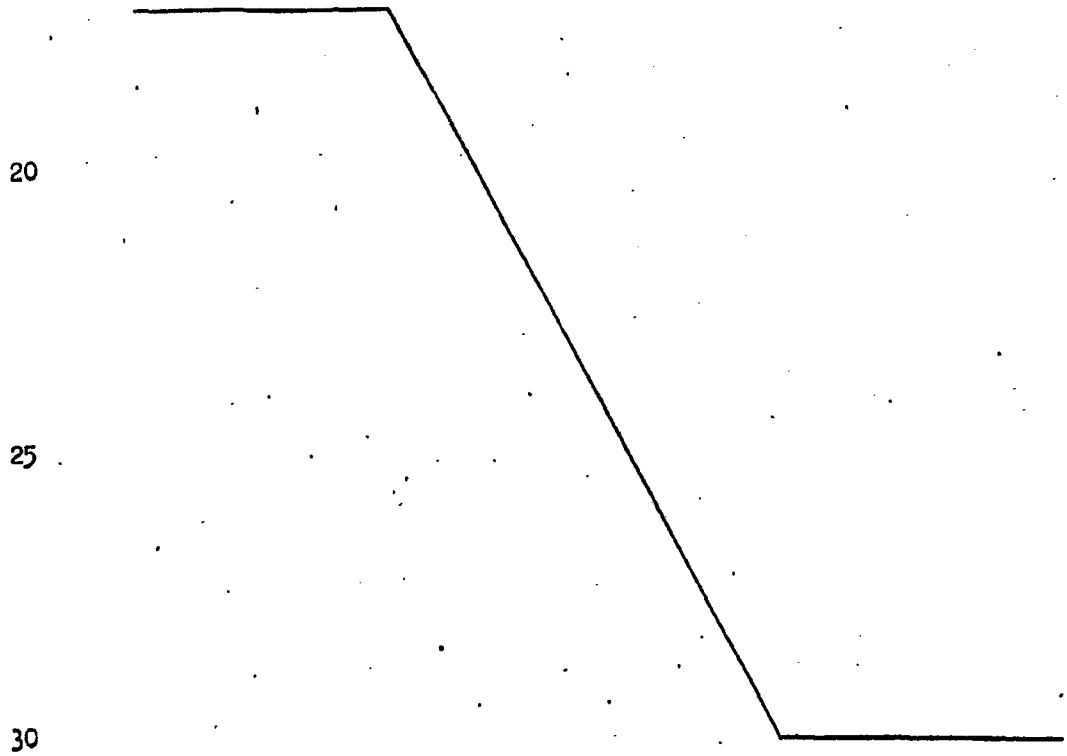




agujas o de partículas distintas a las agujas, o si, por ejemplo, las fases subsiguientes del proceso no han de incluir una fase de extrusión. De preferencia, sin embargo, el procedimiento incluirá el uso de las partículas en forma de agujas, separadas, en una fase de extrusión y, a continuación, la cocción y grafitización debido a la utilidad y ventajas que se derivan de esta combinación de fases.

Estas incluyen la producción de electrodos cocidos y de grafito de anisotropía elevada y regulada, que se producen adecuadamente sobre una base práctica y comercialmente competitiva y que ofrecen un rendimiento superior cuando se utilizan por ejemplo en trenes de electrodos, en hornos de acero. A continuación se describen otras variaciones del procedimiento las cuales serán familiares a los expertos del ramo.

Los siguientes ejemplos servirán para ilustrar más específicamente las características de la invención y sus ventajas.





EJEMPLO 1

Se hizo una muestra de coque de agujas, de petróleo, calcinado, coquizando un residuo de petróleo limpio, conforme a los procedimientos de la Patente de EE.UU. 2.775.549.

5 Se trató este coque en la forma típica para hacer un artículo de grafito, esto es, se cribó, se mezcló con un aglutinante, se extrusionó, se coció y se grafitizó. El tamaño de partícula del coque utilizado fue el siguiente:

	<u>Nº de partes</u>	<u>Dimensión</u>
10	20	-3/46 (menos 3, más 6, tamiz Tyler)
	20	-10/416
	20	-20/435
	40	"polvo" (tamizado 50% $\pm$ 2% menos 200)

15 Cien partes de este coque se mezclaron con 27 partes de aglutinante de pez de carbón, de un punto de fusión de 95°C, extrusionándose en una conformación de electrodo cilíndrico de un diámetro de 24 pulgadas (60,96 cm) y una longitud de 6 pies (182,88 cm). Se coció después el electrodo a una temperatura de 950°C y se grafitizó a una temperatura de 2800°C en

20 la forma usual. El electrodo grafitizado poseía un C.E.T. longitudinal de  $6,8 \times 10^{-7}$  (20-100°C). No obstante, cuando se trató este coque de agujas conforme a los procedimientos del presente invento, es decir, se trituró y cribó para obtener dos fracciones, una de calibre Tyler -6/48, y la otra de calibre Tyler

25 -8/410, y se ciclaron estas fracciones después a través de un separador mecánico, el 30 % del producto de partículas en forma de agujas dieron grafito de un C.E.T. de  $4 \times 10^{-7}$  (20-100°C) cuando se mezclaron 60 partes del mismo con la misma cantidad de polvo carbonoso y aglutinante que se empleó en el control

30 o muestra de referencia, cuando se extruyó, coció y grafitizó



bajo idénticas condiciones que el control. El separador mecánico utilizado fue un Separador Simon-Carter (Simon-Carter Co. 655-19th Ave. N.E. Minneapolis 18, Minn.) nº 3 Uni-Flow de cilindro dentado, con cilindro dentado nº 13. El 30 % del producto de partículas en forma de agujas obtenido en el separador fue el material agregado utilizado en la preparación del electrodo. Del 70 % restante producido, de partículas distintas a las de forma de aguja, a partir del coque de petróleo inicial, aproximadamente un tercio se trituró nuevamente hasta un tamaño de partícula de aproximadamente  $50\% \pm 2\%$  menos 200, calibrado Tyler, y se utilizó como polvo carbonoso. (Al triturar las partículas distintas a las agujas hasta el estado de polvo, se generó una importante cantidad de material en agujas). La fracción restante de partículas distintas a las agujas se empleó para otros fines, tales como un agregado en la producción de dispositivos de moldeo o en electrodos para la producción de aluminio. (En otras palabras, y como se ha indicado más arriba, las partículas separadas distintas a las agujas no se desechan, sino que pueden utilizarse para diversos propósitos comerciales).

El electrodo grafitizado de 24" (60,96 cm) resultó predominantemente adecuado para su utilización en un tren de electrodos, en un horno eléctrico, para la producción de acero, debido a su bajo C.E.T., y también debido a que poseía una menor resistividad en la dirección axial.

#### EJEMPLO 2

Una muestra de coque de petróleo "regular", calcinado, al ser cribado y tratado al igual que el control del Ejemplo 1, dió como resultado un electrodo de grafito de un C.E.T. de  $12 \times 10^{-7}$  (20-100°C). No obstante, cuando se molió este coque,



5 se tamizó y se cicló mediante un separador mecánico como en el Ejemplo 1, se obtuvo un 13 % de partículas en forma de aguja, que, al utilizarse como material agregado en la preparación de un electrodo según el Ejemplo 1, dio como resultado un producto en forma de electrodo de grafito de  $7 \times 10^{-7}$  (20-100°C). Como en el Ejemplo 1, una fracción de las partículas distintas a las agujas obtenidas después de la fase de separación se trituró en forma de polvo y 40 partes del mismo se utilizaron como polvo rellenedor o "filler" (junto con 60 partes de las partículas en forma de aguja separadas) en la preparación del electrodo. El material restante distinto a las agujas, separado, fue empleado con otros fines.

15 Al igual que en el Ejemplo 1, el electrodo hecho siguiendo las directrices del presente invento resultó mucho más apropiado para uso en horno eléctrico que el electrodo de "control".

20 Se hicieron otros electrodos para demostrar los efectos de otras variables del proceso. Por ejemplo, se establecieron algunos electrodos en los que se molió una fracción del producto en partículas en forma de agujas y se utilizó como el material en polvo, en la fabricación de los electrodos (en lugar de una fracción de las partículas separadas distintas a las de forma de aguja, como en los Ejemplos 1 y 2). La tabla siguiente ilustra los resultados de estas pruebas, así como algunas variables adicionales del proceso, para la producción de electrodos de diámetro grande (24 pulgadas = 60,96 cm) y de diámetro pequeño (8 pulgadas = 20,32 cm) con materiales de partida de coque de agujas y de coque "regular".



Ejemplo	Dimensión electrodo (Diámetro pulgadas)	Condiciones proceso y tipo de agregado	C.E.T. x10 <sup>-7</sup> (20-100°C) de <u>Producto de grafito terminado</u>		
			Coque de agujas	Coque "regular"	
5	3	24 (60,96 cm)	Control no tratado; Sin separación; Partículas y polvo	7,2	12
10	4	24 (60,96 cm)	Utilizado se-parador; Par-te del produc-to en agujas molido en polvo; Parti-culas en agu-jas y polvo de agujas.	3,8	6
15					
20	5	24 (60,96 cm)	Utilizado se-parador; Par-te del produc-to regular mo-lido en polvo; Partículas en agujas y polvo de partículas distintas a las agujas	4,8	8
25					
30					

6 SEP



	6	8	No tratado;	6,5	11
		(20,32 cm)	Sin separación;		
			Todo polvo.		
5	7	8			
		(20,32 cm)	Utilizado sepa-	3,5	5,5
			rador; Producto		
			en agujas molido		
			en polvo; Polvo		
			de agujas sepa-		
10			rado.		
	8	8			
		(20,32cm)	Utilizado sepa-	7,0	12,5
			rador; Producto		
			regular molido		
15			en polvo; Sepa-		
			rado polvo de		
			particoulas dis-		
			tintas a las		
			agujas.		

20 En los ejemplos de esta Tabla, es normal el uso de partículas para electrodos de 24" (60,96 cm) y no sería práctico utilizar mezcla total de polvo en la fabricación de los grandes electrodos de 24", debido a las excesivas cantidades precisas de aglutinante y a la dificultad de tratamiento. Por el contra-

25 rono suelen utilizarse partículas de gran tamaño en la preparación de pequeños electrodos (por ejemplo de 8" de diámetro (20,32 cm) y menos), y, por consiguiente, se utilizó una mezcla exclusiva de polvo en la fabricación de los electrodos de 8 pulgadas.

30 Hay diversas modalidades o piezas de equipo o dis-



positivos para llevar a cabo la indicada fase de separación mecánica. Típicamente, esta fase o estos dispositivos dependerán en su funcionamiento del uso de receptáculos que están dimensionados y conformados para retener las partículas de forma distinta a las agujas, del coque calcinado, y para rechazar las partículas en forma de agujas cuando los receptáculos son sometidos a rotación o vibración. Tales "separadores de receptáculos" son bien conocidos por los expertos en la separación mecánica del ramo, y pueden ser de forma cilíndrica, en forma de disco o en forma de mesa. Si son de forma cilíndrica o de forma de disco, están sometidos a rotación, y si son en forma de mesa, son sometidos a vibración, para efectuar la separación mecánica. Un separador cilíndrico que puede utilizarse al respecto es el descrito en el Ejemplo 1. Un separador de disco utilizable es el Separador de disco Simon-Carter, tamaño 2527-S. Pueden emplearse más de uno o diferentes tipos de separadores y pueden disponerse para corriente paralela o en serie, a fin de facilitar la rápida separación de fracciones de coque de diferentes dimensiones, o bien puede usarse una sola pieza de equipo, con diferentes ajustes, si es necesario, para separar fracciones cribadas de diferentes tamaños.

Las ventajas de este invento son particularmente notables cuando los procedimientos del mismo se aplican para la fabricación de electrodos cilíndricos de grafito extrusionados, de un diámetro de por lo menos 8 pulgadas (20,32 cm) y más específicamente, electrodos de diámetro bastante grande (por ejemplo, de entre unas 16 y unas 40 pulgadas - 40,64 y 101,60cm-) y que han de utilizarse en hornos eléctricos para la producción de acero, donde deben soportar altas corrientes o estar sometidos a altas densidades de corriente. En la fabricación



de tales electrodos, un porcentaje importante de la mezcla utilizada es un agregado bastante grueso.

5 Puede utilizarse el procedimiento para transformar positivamente o mejorar cualquier material inicial de coque calcinado que contenga un porcentaje sustancial (por ejemplo de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 %) de partículas en forma de aguja, o para separar cualquiera de tales tipos de mezcla de coque en dos fracciones, cada una de las cuales pueda ser más valiosa que el material original. El procedimiento no viene a sustituir al procedimiento Shea de la Patente de Estados Unidos, 2.775.549, porque por medio de ese procedimiento sólo se puede obtener un producto grafito de bajo C.E.T.; sino que el procedimiento de la presente invención puede emplearse o ponerse en práctica en conjunción con el procedimiento Shea, para obtener un producto mejor, o un producto grafito de un C.E.T. más bajo. Esto es importante, cuando el material en bruto alimentado, en el procedimiento Shea es incapaz de producir un C.E.T. tan bajo como se desee.

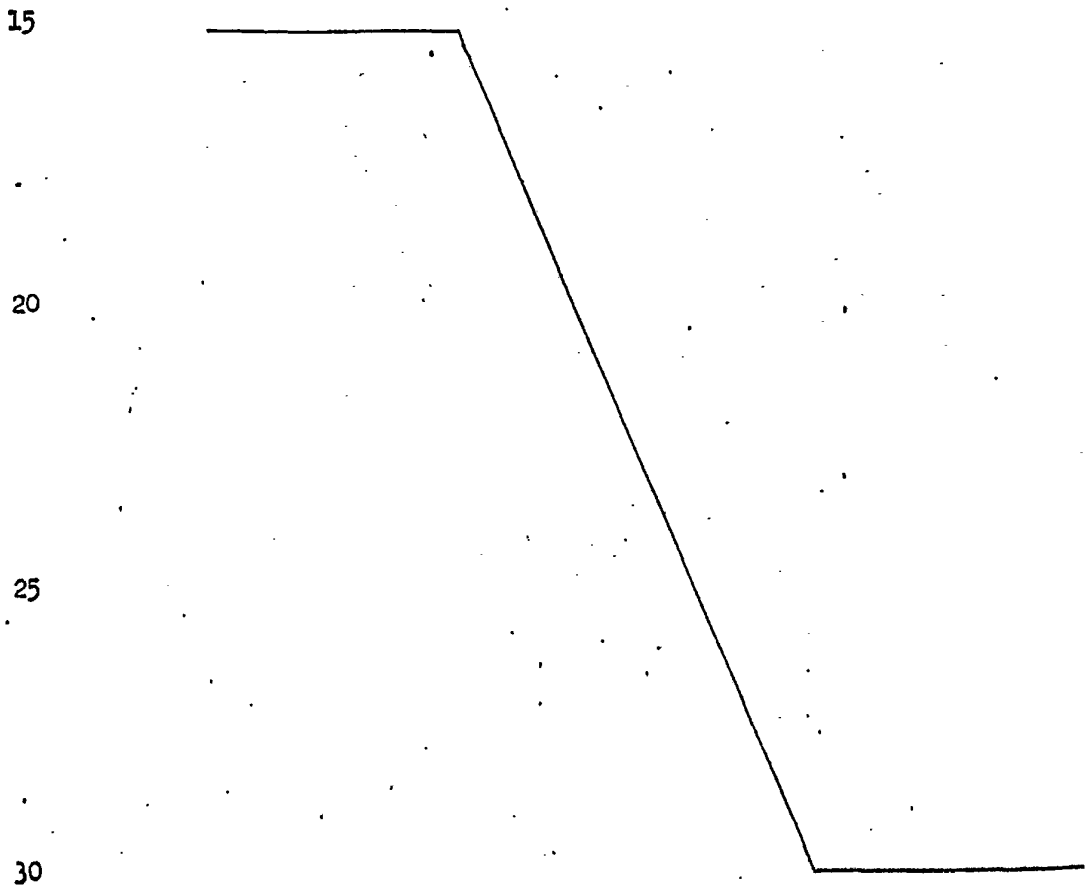
10 El procedimiento de este invento halla también utilidad en la fabricación de manguitos de conexión de electrodo que característicamente se hacen con coques de un C.E.T. tan bajo o inferior al de los electrodos que unen entre sí. El procedimiento resulta particularmente importante o ventajoso en los casos en que, por ejemplo, un volumen de coque calcinado da productos de grafito de un bajo C.E.T., por ejemplo  $5 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C (1 pulgada = 2,54 cm) y otro volumen da un producto de grafito de un más alto C.E.T., por ejemplo  $6,5 \times 10^{-7}$  pulgadas/pulgada/°C. Si se utilizan manguitos hechos de este último coque con electrodos hechos con el coque anteriormente indicado, se producirá una expansión no uniforme, lo que



puede ocasionar un aflojamiento de la junta y/o problemas de resquebrajamiento de la misma. El procedimiento de este invento, en tal caso, puede utilizarse para mejorar el último coque y producir manguitos con el mismo de C.E.T. axial o longitudinal próximo o inferior a los C.E.T. de los productos de grafito hechos con el primer coque.

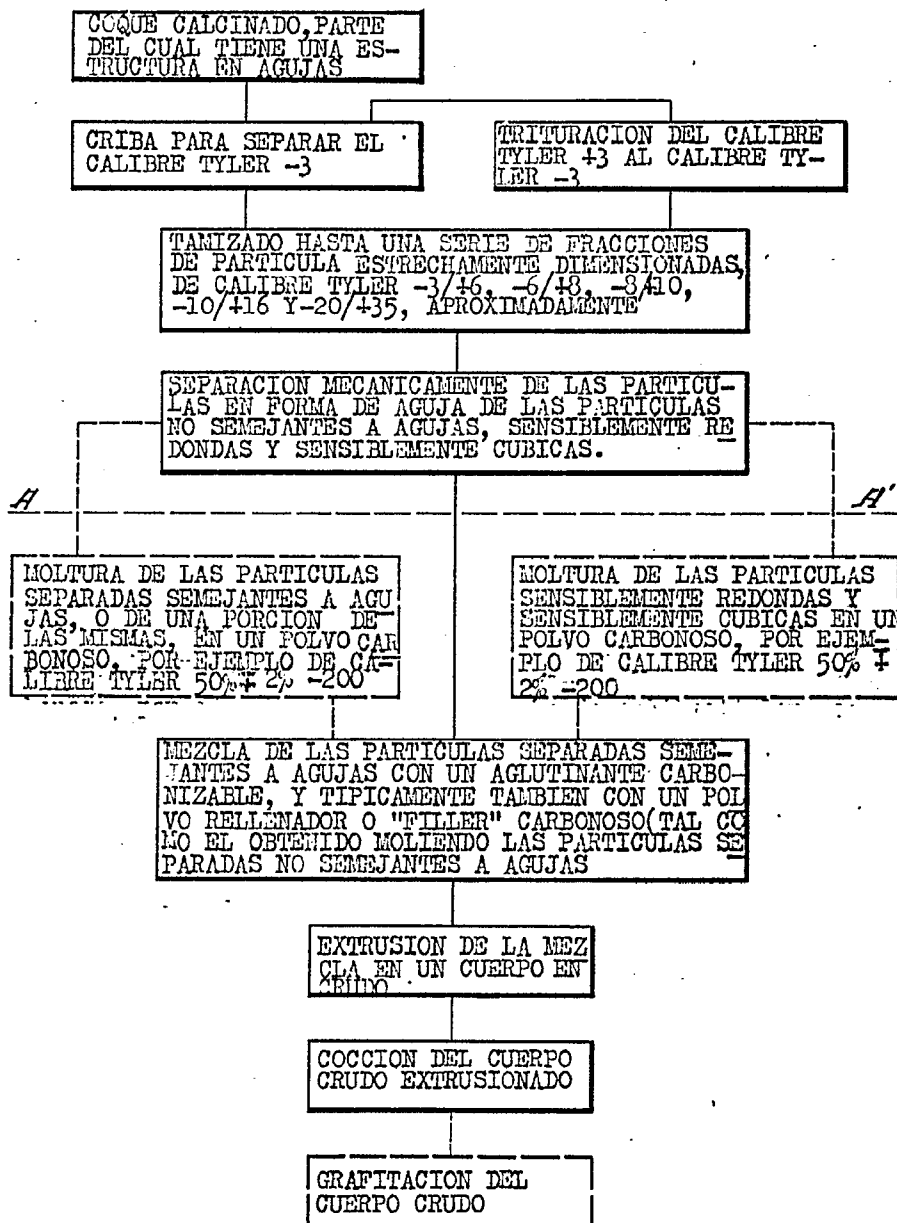
Quede bien entendido que no se limita el invento a los ejemplos específicos que hemos ofrecido meramente como ilustrativos, y que pueden introducirse modificaciones dentro del alcance de las adjuntas reivindicaciones, sin apartarse del espíritu del invento.

A continuación y en el ejemplo gráfico que se detalla se muestran las diferentes etapas del proceso para la separación de coques en partículas.





18 SEP 1968





REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para la recuperación de coque calcinado de un porcentaje relativamente alto de partículas de estructura en forma de agujas, a partir de una masa inicial de coque calcinado de un porcentaje inferior de partículas de estructura en forma de agujas, caracterizado por el hecho de que comprende:
- 10 A. Trituración y cribado de la masa inicial del coque calcinado hasta un tamaño de partícula deseado; y
- B. Separación mecánica de las partículas en forma de aguja presentes en el producto de la fase A, de las partículas no semejantes a agujas, sensiblemente redondas y sensiblemente cúbicas, de la indicada fase A.
- 15 2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que en la fase A se criban las partículas en una serie de fracciones estrechamente dimensionadas, y en el que, en la fase B, las fracciones cribadas procedentes de la fase A, se separan individual y mecánicamente en los grupos de partículas semejantes a agujas y no semejantes a agujas.
- 20 3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la separación mecánica de la fase B se lleva a efecto utilizando un dispositivo cuyo funcionamiento depende del uso de unos receptáculos dimensionados y configurados para que retengan las partículas no semejantes a agujas cuando dichos receptáculos se someten a rotación o a vibración.
- 25 4. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el coque calcinado se obtiene de coque de petróleo en bruto, de retorta de retardo.
- 30 5. Un procedimiento según la reivindicación 1, ca-



racterizado por el hecho de que el coque calcinado se hace con un residuo de alquitrán de carbón purificado.

5 6. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que el coque calcinado se hace con un residuo aromático resultante de la destilación destructiva ("cracking") de fracciones de petróleo.

10 7. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por las ulteriores fases de mezclar las partículas separadas semejantes a agujas, con un aglutinante carbonizable, extrusionar la mezcla en un cuerpo crudo, y cocer el cuerpo crudo extrusionado.

15 8. Un procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por el hecho de que se mezcla un polvo rellenedor o "filler" carbonoso con las partículas en forma de agujas y un aglutinante carbonizable.

20 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por el hecho de que el polvo rellenedor carbonoso procede de la moltura de las partículas separadas no semejantes a agujas o de una porción de las partículas separadas semejantes a agujas.

25 10. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizado por el hecho de que el cuerpo crudo extrusionado es cilíndrico y tiene un diámetro de por lo menos 8 pulgadas (20,32 cm) y, de preferencia, de entre 16, aproximadamente, y aproximadamente 40 pulgadas (40,64 - 101,60 cm).

11. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, caracterizado por la fase de grafitación del cuerpo crudo extrusionado y cocido.



12. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita: "UN PROCEDIMIENTO PARA LA RECUPERACION DE COQUE CALCINADO".

5 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veinte páginas.

Madrid, 6 de Setiembre de 1968

BERNARDO UNGRIA  
P.P.

10

15

20

25

30