

387571



SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE	<u>9.10</u>
SUBCLASE	<u>B</u>

M E M O R I A D E S C R I P T I V A
de una Patente de Invención a nombre de:
RUTGERSWERKE Aktiengesellschaft, de nacio-
nalidad alemana, domiciliada en 6 Frank-
furt am Main 1, Mainzer Landstrasse 195-
217, (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA
LA PRODUCCION DE COQUES ANISÓTROPOS".

-----ooo000ooo-----

5 Los electrodos que se emplean para procesos elec-
trotérmicos tales como por ejemplo para la producción de ace-
ro al horno eléctrico, en la electrólisis de cloruros alcali-
nos, en la obtención de magnesio primario y en la prepara-
ción de clorato de sodio, son producidos a partir de un coque
molido apropiado y un aglutinante adecuado para la finalidad.
A partir de la masa producida por mezclado de los dos compo-
nentes se configura el electrodo tubular, se calcina previa-
mente este a continuación por acción del calor y se grafiti-
za por calentamiento a elevada temperatura bajo exclusión del
10 aire. El coque necesario para la producción de grafito eléc-



trico debe tener un comportamiento anisótropo.

A diferencia de esto el grafito que se emplea como moderador o reflector en reactores nucleares, debe tener un comportamiento isótropo. Por lo tanto en este caso se parte de coque isótropo.

5

Es de por sí sabido que para la preparación de coques especiales con anisotropía pronunciada, a igualdad de materia prima, la coquificación a baja temperatura dentro del margen de temperaturas de 350 hasta 550°C es superior a la coquificación a elevada temperatura. No obstante, sólo entran en pleno efecto las ventajas de la coquificación a baja temperatura, que también se utiliza en el procedimiento de acuerdo con el invento, cuando se emplea un material de partida óptimamente apropiado para este proceso.

10

15

Asimismo, es sabido también, a partir de antraceno, fenantreno o mezclas de éstos generar, en una coquificación a baja temperatura, un coque de baja temperatura, que puede ser transformado muy fácilmente en grafito (véase para ello P.L. Walker, Jr y A. Weinstein "Carbons produced from known organic compounds, I - Anthracene and phenantrene" en "Carbon", 1967, Volumen 5, páginas 13 a 16). No obstante para una producción a gran escala de coque para la fabricación de electrodos de grafito no puede considerarse por razones económicas su obtención a partir de antraceno o fenantreno puros o sólo técnicamente puros.

20

25

A partir de la memoria de patente alemana 1189517 se conocía ya, en efecto, un procedimiento de preparación de



coque anisótropo a partir de materiales de partida que se encuentran disponibles en cantidades suficientes y a precio relativamente barato, pero la anisotropía del coque así producido no corresponde ni con mucho a la del coque de baja temperatura obtenido por ejemplo a partir de antraceno puro, tal como es necesario particularmente para la fabricación de electrodos de potencia ultraelevada.

El procedimiento de acuerdo con la memoria de patente alemana 1189517 parte de productos de alquitrán de hulla, tal como pez o residuos de destilación en vacío de aceite de antreceno o destilado de pez, los cuales productos no deben contener ningún componente insoluble en quinoleína, y además de ello trabaja según un esquema de variación de temperaturas bastante complicado.

Es misión del invento producir un coque con anisotropía óptima a partir de hidrocarburos aromáticos accesibles de manera rentable y en cantidades suficientes.

La misión del invento se resuelve por medio de un procedimiento para la producción de coques anisótropos por coquificación a baja temperatura de hidrocarburos aromáticos a temperaturas entre 450 y 550°C y presiones de 1 hasta 7 atmósferas manométricas, y subsiguiente calcinación del coque obtenido de este modo, el cual está caracterizado porque se emplean hidrocarburos aromáticos brutos con 3 y más anillos bencénicos condensados, que están libres de heterociclos y de hidrocarburos aromáticos con anillos de cinco miembros o que contienen a éstos sólo en pequeña cantidad.



Sólo la propuesta del invento hace posible al técnico en la materia seleccionar, de mezclas de hidrocarburos disponibles en cantidades suficientes y de precio relativamente barato, aquellos que en su coquificación a baja temperatura proporcionan coques con comportamiento anisotrópico máximo. En efecto los coques producidos de acuerdo con el invento manifiestan un comportamiento anisotrópico igual de bueno que el de un coque obtenido a partir de antraceno puro.

En extensas series de ensayos, se ha encontrado que entre el principio estructural del material de partida empleado para la coquificación a baja temperatura y las propiedades del coque obtenido existe una serie de correlaciones decisivas para hacer óptimo al procedimiento, las cuales se representan a continuación:

- 1.- Heterociclos o mezclas, que consisten predominantemente en compuestos de este tipo, dan coques con propiedades isótropas pronunciadas.
- 2.- Hidrocarburos aromáticos cata-condensados o ciclizados o peri-condensados, que además de anillos de 6 miembros contienen también anillos de 5 miembros (ejemplos: ace-naftileno, fluorantreno), o mezclas que consisten predominantemente en tales compuestos, dan coques con pronunciadas propiedades isótropas.
- 3.- Coincidiendo con 1) y 2) solo hidrocarburos aromáticos, a saber solamente los que consisten exclusivamente en



anillos de 6 miembros, dan coques con propiedades anisótropas. Correspondientemente, mezclas que están constituidas predominantemente por hidrocarburos aromáticos con anillos de 6 miembros proporcionan coques anisótropos.

5 4.- Entre los policiclos citados en el apartado 3) sólo los compuestos que contienen menos de cinco anillos ciclizados o condensados linealmente o sus mezclas proporcionan coques con propiedades anisótropas pronunciadas. En el caso de hidrocarburos con más de cuatro anillos ciclizados o condensados linealmente tienen, lugar a temperatura elevada desproporcionamientos incontrolados con separación de carbono amorfo, que perturba la formación de estructuras gráficas, y con formación de compuestos aromáticos hidrogenados.

10
15 5.- Entre los policiclos aromáticos cata-condensados isómeros que consisten exclusivamente en anillos de 6 miembros, los que tienen estructura lineal proporcionan coques anisótropos más pronunciadamente que los que tienen estructura angular. Esto deberá estar relacionado con las mesoposiciones, caracterizadas por elevados índices de la valencia libre, de los hidrocarburos condensados linealmente. Así, la anisotropía de un coque producido a partir de antraceno es claramente más elevada que la de un coque producido a partir de fenantreno.

20
25 A partir de los conocimientos arriba recopilados se puede deducir cuales son las materias primas óptimamente apropiadas para la preparación reproducible de coques especia-



1971

les con elevada anisotropía. Se muestra de este modo que las propuestas hasta ahora efectuadas en la bibliografía de patentes no satisfacen las condiciones anteriores en los casos particulares o sólo lo hacen de modo aproximado. Así, fracciones de alquitrán de hulla de destilación directa, incluidas fracciones de pez (véase memoria de patente alemana 1.189.517), no proporcionan ningún coque anisótropo óptimo, dado que no están libres, o no lo están en grado elevado, de heterociclos y de compuestos aromáticos que contiene anillos de 5 miembros.

Si se somete a la materia prima propuesta a la coquificación a baja temperatura bajo las condiciones de acuerdo con el invento, en lugar de los largos cristalitos aciculares, orientados en forma de haz, del coque acicular conocido (véase memoria de patente alemana 1.189.517), se obtiene un coque de baja temperatura con las ventajosas unidades cristalinas grandes con dirección de crecimiento variable en disposición a modo de llama. Estos coques pueden ser utilizados para la producción de electrodos grafiticos del máximo diámetro, para formar los llamados electrodos de potencia ultraelevada.

El invento es explicado mediante el siguiente ejemplo de realización.

EJEMPLO 1

Antraceno bruto con un p. de f. de 163 hasta 175°C, un contenido de antraceno de 53% es coquificado a baja tempe-



5 ratura de manera de por sí conocida a 450°C y 7 atmósferas manométricas en un coquificador retardado. Con un rendimiento de 52% resulta un coque de baja temperatura, el cual es calcinado de manera conocida. El coque, en la observación en microscopio de la imagen de superficie pulida muestra grandes unidades cristalinas con sentido de crecimiento variable en disposición a modo de llama.

N O T A

Se reivindica como nuevo y de propia invención.

10 1.- Procedimiento para la producción de coques anisótropos por coquificación a baja temperatura de hidrocarburos aromáticos, a temperaturas entre 450 y 550°C y presiones de 1 a 7 atmósferas manométricas, y subsiguiente calcinación del coque obtenido de este modo, caracterizado porque se someten a coquificación a baja temperatura hidrocarburos aromáticos brutos con 3 y más anillos bencénicos condensados, los
15 cuales o bien están libres de heterociclos e hidrocarburos aromáticos con anillos de 5 miembros, o contienen a éstos sólo en pequeña cantidad, en un "coquificador retardado", a
20 450-455°C y 5-7 atmósferas manométricas y el coque de baja temperatura obtenido es calcinado.

2.-"PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCION DE COQUES ANISOTROPOS".

25 Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva, que consta de siete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 23 de Enero de 1971.

CARLOS FERNÁNDEZ CADELAS
P P