



388904

SECCION TECNICA
CLASIFICACION I.P.C.
CLASE <u>P10</u>
SUBCLASE <u>B</u>

MEMORIA DESCRIPTIVA

de una Patente de Invención a nombre de:
 RÜTGERSWERKE Aktiengesellschaft, de nacionalidad alemana, domiciliada en Mainzer Landstrasse 195-217, 6000 Frankfurt am Main 1, (Alemania); por: "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COQUE ANISOTROPO Y FACILMENTE GRAFITIZABLE POR COQUIFICACION A BAJA TEMPERATURA DE UN PRODUCTO DE ALQUITRAN DE LIGNITO".

.....ooo000ooo.....

A partir de la memoria de patente alemana 1.189.517 es sabido mezclar un pez de alquitrán de lignito, por ejemplo un pez en briquetas (véase ejemplo 2), con 50% de aceites de lavado, filtrar la mezcla para eliminar sus porciones insolubles en quinoleína a 140°C sobre un filtro rotatorio de vacío, y separar de nuevo a continuación el aceite de lavado, por destilación en vacío de la pez así purificada. La pez purificada es coquificada a continuación a baja temperatura de acuerdo con un plan de temperaturas relativamente complicado para formar coque (comienzo de la coquificación a

5

10



baja temperatura 350°C, 12 horas desde 350 hasta 400°C, 12 horas desde 400 hasta 450°C, 12 horas desde 450 hasta 500°C y 12 horas desde 500 hasta 550°C). Se obtiene un coque de baja temperatura brillante de color, metálico oscuro, de forma acicular o de tiras, que después de calcinación y grafitización conduce a electrodos de grafito con un coeficiente de dilatación térmica de 20×10^{-7} grados⁻¹.

La misión del invento es un procedimiento mejorado para la preparación de un coque anisótropo y fácilmente grafitizable con propiedades mejoradas, por coquificación a baja temperatura de un producto de alquitrán de lignito.

La misión del invento se resuelve sometiendo a una fracción de alquitrán de lignito de elevado punto de ebullición y/o a una pez de alquitrán de lignito, a una fusión con álcali a aproximadamente 280 hasta 300°C durante aproximadamente 1/2 hasta 2 horas, separando el producto no atacado dejando sedimentar la masa fundida en caliente, separándola por lavado con agua hasta reacción neutra, y secando y coquificándola a baja temperatura a continuación a 430 hasta 550°C y 3 hasta 15 atmósferas manométricas de manera de por sí conocida y calcinando de manera conocida el coque de baja temperatura obtenido.

Para la fusión con álcali se utilizan ventajosamente una mezcla de NaOH y KOH (1:1) en una proporción de producto de alquitrán de lignito a álcali de aproximadamente 3:1.

En una variante del procedimiento se puede someter también a la fracción de alquitrán de lignito de elevado punto



de ebullición y/o a la pez de alquitrán de lignito, eventual-
mente diluída mediante un disolvente que hierve por encima de
150°C, en lugar de a una fusión con álcali, a una fusión con
sodio o con amida de sodio con 5 hasta 10% en peso de Na o
5 con 7 hasta 15% en peso de NaNH_2 , a aproximadamente 120 hasta
175°C durante aproximadamente 2 hasta 5 horas, separar por
filtración en caliente el precipitado resultante, y coquifi-
car a baja temperatura el filtrado, eventualmente después de
eliminar el disolvente, a 430 hasta 550°C y a 3 hasta 15 at-
10 mósferas manométricas, de manera de por sí conocida, y calci-
nar el coque de baja temperatura obtenido, de manera conocida.
En calidad de disolvente para los productos de alquitrán de
lignito se utilizan eventualmente benceno pesado, mesitileno,
pseudocumeno, cumeno, etc.

15 En calidad de fracción de alquitrán de lignito de
elevado punto de ebullición se utiliza, de acuerdo con el in-
vento, ventajosamente un aceite de antraceno con el margen de
ebullición de 300 hasta 380°C y/o un destilado de pez y, en
calidad de pez de alquitrán de lignito, una pez blanda con el
20 punto de reblandecimiento de 25 hasta 30°C KS.

Aunque era conocido, por ejemplo a partir de la me-
moria de patente alemana Federal 1.189.517, que en la coqui-
ficación a baja temperatura de productos de alquitrán de lig-
nito, es decir de sustancias principalmente aromáticas, re-
sultan en general coques ampliamente anisótropos, se compro-
25 bó sólo después de detallados estudios, que constituyen la
base del presente invento, que únicamente resulta coque exclu-



sivamente anisótropo cuando en la coquificación a baja temperatura se emplean hidrocarburos aromáticos y heterocíclicos que sólo contienen sistemas de anillos de seis miembros. En efecto, se encontró que hidrocarburos aromáticos con 3 y más
5 anillos, de los cuales uno es de cinco miembros, heterociclos nitrogenados, oxigenados o sulfurados del mismo tipo, en los cuales al menos un heteroátomo se encuentra en el anillo de cinco miembros, proporcionan en la coquificación a baja temperatura coques con propiedades inequívocamente isotropas. De
10 acuerdo con el invento, se somete por lo tanto al producto de alquitrán de lignito que se ha de emplear para la obtención de coque anisótropo, de modo previo, a una fusión con álcali o a una fusión con sodio o con amida de sodio, mediante la cual, tal como es sabido, se pueden eliminar heterociclos, tales como por ejemplo carbazol, y compuestos aromáticos de anillos de cinco miembros, tales como por ejemplo fluoreno, por
15 transformación en los correspondientes compuestos de metal alcalino. Después de separar las sustancias indeseables para el invento, las sustancias no atacadas remanentes conducen en efecto a coques excelentemente anisótropos.
20

Cuando se procede de acuerdo con el invento, en lugar de los cristalitos orientados en haz, aciculares y largos del coque acicular conocido, se obtiene un coque de baja temperatura con las grandes unidades cristalinas ventajosas, con dirección de crecimiento variable en disposición a modo de llama. Se trata de coques de baja temperatura fácilmente grafitizables, que después de calcinación y grafitización conducen a
25



5 electrodos de grafito con coeficientes de dilatación térmica de 4,5 hasta $5,0 \times 10^{-7}$ grado⁻¹. Estos coques pueden ser utilizados para la fabricación de electrodos de grafito con el máximo diámetro, los llamados electrodos de potencia ultra-elevada.

El invento es explicado mediante ejemplos que constituyen las formas de realización preferidas.

EJEMPLO 1

10 Pez blanda de alquitrán de lignito (alquitrán menos 15% de porciones de bajo punto de ebullición) es calentada en la proporción 3:1 con una mezcla de NaOH y KOH (1:1) y es agitada durante 3/4 horas bajo reflujo a 290°C, es dejada reposar durante 24 horas a 200°C, y se retira la pez blanda sobrenadante (rendimiento de productos no atacados: 73,6%).

15 Esta pez blanda es enfriada, es desmenuzada y es lavada con un Ultra-Turrax, hasta reacción neutra del extracto acuoso, 5 veces con aproximadamente la cantidad ponderal triple de agua a 90°C.

20 200 partes en peso de esta pez blanda decantada y deshidratada son coquificadas a baja temperatura de manera conocida a 470°C y 5 atmósferas manométricas, y el coque en bruto es calcinado a 1300°C. Rendimiento: 159 partes en peso de coque calcinado.

25 El coque muestra en la sección pulimentada bajo el microscopio estructuras de muy gran superficie con elevada anisotropía. Un electrodo de grafito producido a partir del



coque tenía un coeficiente de dilatación térmica lineal de $4,8 \times 10^{-7}$ grado⁻¹.

EJEMPLO 2

5 Aceite de antraceno obtenido a partir de alquitrán de lignito (margen de ebullición 300 hasta 380°C) es calentado en la proporción 3:1 con una mezcla de NaOH y KOH (1:1), y es agitado bajo reflujo a 290°C durante 3/4 horas, es dejado reposar durante 18 horas a 150°C y el aceite sobrenadante es retirado.

10 El aceite es lavado a 90°C 5 veces con la cantidad triple de agua hasta reacción neutra de las aguas de lavado, y a continuación es secado.

15 200 partes en peso de este aceite son coquificadas a baja temperatura de manera conocida a 470°C y 10 atmósferas manométricas, y el coque en bruto es calcinado a 1300°C. Rendimiento: 50 partes en peso de coque calcinado.

20 El coque muestra en la sección pulimentada bajo el microscopio estructuras de superficie muy grande con elevada anisotropía. Un electrodo de grafito producido a partir del coque tenía un coeficiente de dilatación térmica lineal de $4,5 \times 10^{-7}$ grado⁻¹.

EJEMPLO 3

25 1500 partes de pez blanda de alquitrán de lignito (como en el Ejemplo 1) son calentadas a 163°C con 3000 partes de mesitileno y son mantenidas bajo reflujo durante 10 minutos.



A esta mezcla de disolvente/pez blanda se añaden en el espacio de 2 horas 100 partes de sodio y se deja reaccionar posteriormente a una temperatura de 150°C durante 2 horas, y luego se separa por filtración el precipitado resultante.

5 Desde el filtrado se elimina el disolvente mediante separación por destilación a una temperatura de la parte inferior de 180°C (rendimiento de pez blanda previamente tratada 1062 partes en peso).

10 200 partes en peso de esta pez blanda son coquificadas a baja temperatura de manera conocida a 470°C y 5 atmósferas manométricas y el coque en bruto es calcinado a 1300°C. Rendimiento: 140 partes en peso de coque calcinado.

15 El coque muestra en la sección pulimentada bajo el microscopio estructuras de superficie muy grande con elevada anisotropía. Un electrodo de grafito producido a partir del coque tenía un coeficiente de dilatación térmica lineal de $4,7 \times 10^{-7}$ grado⁻¹.

EJEMPLO 4

20 Un destilado de pez, obtenido en la preparación de pez dura a partir de pez normal de alquitrán de lignito, es calentado a 125°C y es mantenido a esta temperatura durante corto tiempo, luego se añade lentamente 10% en peso de amida de sodio y se deja reaccionar ulteriormente durante 2 horas. El precipitado resultante es separado por filtración en caliente
25 y el filtrado es empleado para la coquificación a baja temperatura.



200 partes en peso del destilado de pez así tratado de modo previo son coquificadas a baja temperatura de manera conocida a 460°C y 8 atmósferas manométricas, y el coque en bruto es calcinado a 1300°C. Rendimiento: 60 partes en peso de coque calcinado.

El coque muestra en la sección pulimentada bajo el microscopio estructuras de superficie muy grande con elevada anisotropía. Un electrodo de grafito producido a partir del coque tenía un coeficiente de dilatación térmica lineal de $4,6 \times 10^{-7}$ grado⁻¹.

-----N O T A-----

Se reivindica como nuevo y de propia invención:

- 1.- Procedimiento para la preparación de un coque anisótropo y fácilmente grafitizable por coquificación a baja temperatura de un producto de alquitrán de lignito, caracterizado porque se somete a una fracción de alquitrán de lignito de elevado punto de ebullición y/o a un pez de alquitrán de lignito a una fusión con álcali a aproximadamente 280 hasta 300°C durante aproximadamente 1/2 hasta 2 horas, se separa el producto no atacado dejando sedimentar la masa fundida en caliente, se la separa por lavado con agua hasta reacción neutra y se seca, y se la coquifica a baja temperatura a continuación de manera de por sí conocida a 430 hasta 550°C y 3 hasta 15 atmósferas manométricas, y se calcina de manera conocida el coque de baja temperatura obtenido.

MG



2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque para la fusión con álcali se utiliza una mezcla de NaOH y KOH (1:1) en la proporción de producto de alquitrán de lignito a álcali de aproximadamente 3:1.

5 3.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en una variante del procedimiento se somete a una fracción de alquitrán de lignito de elevado punto de ebullición y/o a una pez de alquitrán de lignito, eventualmente diluída mediante un disolvente que hierve por encima de
10 150°C, en lugar de a una fusión con álcali a una fusión con sodio o con amida de sodio, con 5 hasta 10% en peso de Na o 7 hasta 15% en peso de NaNH_2 , a aproximadamente 120 hasta 175°C. durante aproximadamente 2 hasta 5 horas, se separa por filtración en caliente el precipitado resultante, eventualmente después de
15 eliminar el disolvente, se coquifica a baja temperatura de manera de por sí conocida a 430 hasta 550°C y 3 hasta 15 atmósferas manométricas, y se calcina de manera conocida el coque de baja temperatura obtenido.

20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de disolvente se utiliza benceno pesado, mesitileno, pseudocumeno, cumeno, o compuestos similares.

25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de fracción de alquitrán de lignito de elevado punto de ebullición se utiliza un aceite de antraceno con el margen de ebullición de 300 hasta 380°C y/o un destilado de pez.

ME



6.- Procedimiento según las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque en calidad de pez de alquitrán de lignito se utiliza una pez blanda con el punto de reblandecimiento 25 hasta 30°C KS.

5

7.- PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN COQUE ANISOTROPO Y FACILMENTE GRAFITIZABLE POR COQUIFICACION A BAJA TEMPERATURA DE UN PRODUCTO DE ALQUITRAN DE LIGNITO.

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

10

Madrid, 4 MAR 1971

CARLOS FERNANDEZ CADELAS
P.P.

ME