

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA  
Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

(19) ES	(11) 469257	(10) AI
(21)		
(22)	FECHA DE PRESENTACION	
	28 ABRIL 1978	

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	(32) FECHA	(33) PAIS
77 14581	12 Mayo 1977	FRANCIA

(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	CO1B, B01D, B01J, B01K	

(24) TITULO DE LA INVENCION
" PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CARBONO O GRAFITO ARTIFICIAL DE DOBLE POROSIDAD "

(71) SOLICITANTE (S)
LE CARBONE-LORRAINE, S.A.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
37 a 41, rue Jean-Jaurés - 92231 GENNEVILLIERS (Francia).

(72) INVENTOR (ES)
M. Jacques MAIRE, M. Jacques FOURRE y M. Jean-Pierre GERVAIS.

(73) TITULAR (ES)

(74) REPRESENTANTE
MODESTO POLO SANZ - Agente Oficial de la Propiedad Industrial.

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de un carbono o un grafito artificial de doble porosidad, con múltiples aplicaciones.

La solicitud de patente francesa No. 75 19678, del 24 de junio de 1975, reivindica un grafito artificial de doble textura constituido por un conjunto unido de granos de gran dimensión, que da una macrotextura, estando estos granos constituidos en si por partículas ultrafinas que dan una microtextura.

La macroporosidad del material obtenido según la invención está fuertemente estrangulada y, en consecuencia, el espectro de poro medido con el porosímetro de mercurio presenta el perfil del que corresponde a un grafito de grano fino desalineado hacia los poros más gruesos, lo que redundo en una permeabilidad bastante débil.

Ahora bien, para ciertas aplicaciones, tales como:

- soporte de catalizador;
- material de relleno para aparatos en los que se efectúan reacciones físico-químicas en fase líquida, vapor o líquido-vapor;
- material de electrodo para electroquímica o de relleno del espacio bañado de electrólito, en electroquímica, se busca el asociar a una microporosidad dada una macroporosidad de fuerte permeabilidad que permita la fácil difusión de los flúidos por toda la masa de la materia.

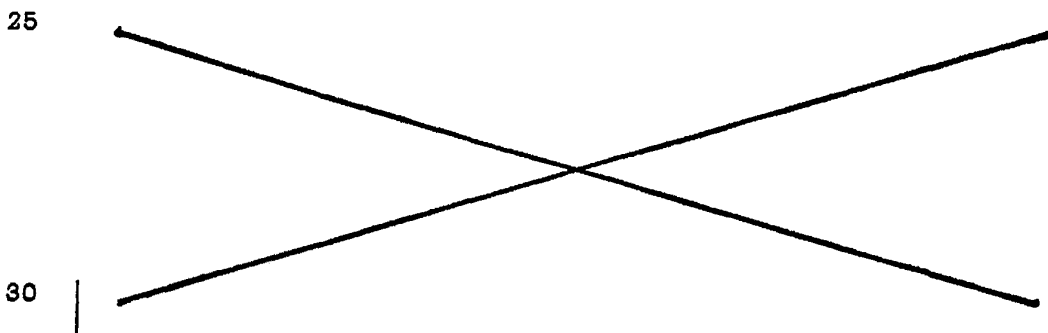
La finalidad de la invención es la de poder disponer de tal material mediante el procedimiento aludido.

Este propósito se logra conforme a la invención, que da por resultado un carbono o grafito artificial de doble porosidad, constituido por un conjunto unido, macroporoso, de granos finos microporosos, caracterizado porque la macroporosidad es abierta, y porque los radios de abertura de los macroporos están comprendidos aproximadamente entre 10 y 350  $\mu\text{m}$  y los de los microporos aproximadamente entre 0,2 y 1  $\mu\text{m}$ .

Las demás propiedades del carbono o del grafito artificial de doble porosidad pueden variar dentro de límites relativamente grandes, lo que permitirá así escoger el que mejor convenga a la aplicación deseada:

- la densidad entre 0,7 y 1,5;
- la permeabilidad a los gases entre 20 y 500  $\text{cm}^2 \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ;
- la porosidad entre 30 y 50 %.

A título de ejemplo indicativo y no limitativo, damos en el siguiente cuadro las propiedades de un grafito de doble porosidad (P) comparadas por una parte con las propiedades de un grafito de doble textura (A) según la solicitud de patente francesa No. 75 19678 y, por otra parte, con las propiedades de un grafito de grano fino (B), obtenidas en los tres casos a partir de las mismas materias primas; coque de petróleo y brea.



Características	Grafito de doble poro- sidad P	Grafito de doble tex- tura A	Grafito de granos fi- nos B
Densidad aparen- te	1,07	1,74	1,76
Permeabilidad a los gases en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	350	20	0,05
Porosidad en %	45	15	12

10 Las figuras 1, 2, 3 y 4 ilustran otras diferen-  
cias que presentan estos tres grafitos artificiales.

La figura 1 da la distribución de la porosidad  
en estos tres grafitos en función del radio de abertura  
de los poros. En abscisa X, se han señalado los radios de  
15 abertura de los poros en  $\mu\text{m}$  y en ordenada Y, los porcen-  
tajes de porosidad con arreglo al volumen de grafito del  
radio de poro correspondiente.

Las figuras 2, 3 y 4 revelan las microtexturas  
de estos tres grafitos vistas por micrografía en luz po-  
20 larizada y con aumento de 130.

- la figura 2, la del grafito de doble porosidad P;
- la figura 3, la del grafito de doble textura A;
- la figura 4, la del grafito de grano fino B.

Se puede comprobar que la microtextura de los tres  
25 grafitos es idéntica para la dimensión de las zonas de re-  
flexión homogénea en el interior de los granos, y que se  
distinguen, por una parte, por la dimensión de los poros  
(zonas negras de las figuras) y, por otra parte, por la  
presencia o no de intercomunicación entre ellos;

30 - entre los granos de los grafitos P y A (figuras 2

y 3), se distinguen poros gruesos, mientras que éstos son mucho más pequeños en el grafito B (figura 4);

- los poros gruesos del grafito P comunican por canales muy cortos (figura 2), lo que conducirá a pérdidas de cargas débiles para los flúidos que lo bañan en el curso de su utilización, mientras que estos poros no comunican aparentemente en el grafito A (figura 3); de hecho, estos últimos comunican por canales relativamente estrechos y largos, lo cual conducirá a pérdidas de carga elevadas en los flúidos que lo bañen en el curso de su utilización.

El examen micrográfico, así como la comparación de las propiedades y de los espectros de poros, hace, pues, resaltar las diferencias que presenta el grafito de doble porosidad con los grafitos de doble textura y de grano fino.

Es de hacer observar que comparando un carbono de doble porosidad conforme al procedimiento de la invención, con un carbono de doble textura y con un carbono de grano fino, se llega a comprobaciones análogas.

Los procedimientos de obtención de carbonos y de grafitos artificiales comprenden, en general, las etapas siguientes: mezcla de materiales carbonados, puesta en forma, carbonización y, para los grafitos, grafitado.

Por otra parte, por la patente francesa No. 1.392.000, se conoce un procedimiento de fabricación de elementos filtrantes por inyección de materia flúida y, en particular, de metales líquidos en un apilamiento de polvo eliminable de dimensión dada. La materia inyectada tiene, después de eliminarse el polvo, una porosidad que

presenta estrangulaciones, cuya dimensión depende de la talla del polvo y de la presión de inyección. Esta materia, de textura particular, es particularmente permeable, teniendo las estrangulaciones una longitud pequeña.

5 Se han descrito variantes de este procedimiento en la tercera adición número 89.618 de dicha patente francesa. Una de ellas se refiere al caso en que la materia del filtro no sea líquida a la temperatura ambiente, sino que pueda presentarse bajo la forma de un polvo: se mezcla entonces éste con el polvo eliminable y se matiza la  
10 mezcla. Se procede a continuación como en la patente principal.

La combinación de esta variante con un procedimiento de fabricación de carbono o de grafito conduce a un  
15 método de fabricación de carbono o de grafito artificial de doble porosidad, según la invención.

Este procedimiento consiste en mezclar un polvo de agregados de finas partículas de material carbonado, aglomeradas con alquitrán o brea, a un polvo de material  
20 eliminable, en dar forma a esta mezcla por compresión o hilado, en carbonizar esta mezcla puesta en forma, en eliminar el polvo eliminable por un tratamiento conveniente y, para la obtención de grafito, en grafitar la materia obtenida.

25 El material carbonado puede ser coque de petróleo, coque de hulla, coque de brea de hulla, antracita, negro de humo, carbón vegetal.

El tratamiento de eliminación del polvo eliminable depende de la naturaleza de éste. Puede ser, por  
30 ejemplo, químico o térmico. En este último caso, puede

confundirse con la carbonización o la propia grafitación.

La textura del carbono o del grafito obtenido es doble:

- una microporosidad correspondiente a los espacios entre partículas finas de los agregados y a la porosidad interna del material carbonado de origen;

- una macroporosidad correspondiente al volumen ocupado por el material eliminable, y que se puede hacer variar en tamaño, dimensión, comunicabilidad, eligiendo el porcentaje relativo de polvo eliminable y de agregados carbonados, la dimensión relativa de estos mismos elementos y las condiciones de puesta en forma.

Si se pone muy poco polvo eliminable, se obtiene una macroporosidad cerrada. Si se pone mucho, se obtendrá como límite, no un bloque de carbono o de grafito, sino una masa de granos carbonados no ligados entre sí.

Operando sobre los tres parámetros citados:

- proporción relativa de polvo eliminable y de agregados carbonados;

- dimensiones relativas de estos elementos;

- condiciones de puesta en forma.

Se pueden obtener productos que tendrán las propiedades más arriba indicadas, es decir:

- densidades comprendidas entre 0,7 y 1,5;

- permeabilidades a los gases de 20 a 500  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ .

- porosidades de 30 a 50 %

que se escogerán en función de las aplicaciones.

En el ejemplo descrito en el cuadro, se han escogido una porosidad y una permeabilidad máximas, con

una densidad relativamente débil, siendo las características mecánicas secundarias para la aplicación considerada.

Los ejemplos siguientes, dados a título indicativo y no limitativo, ilustran varias variantes de este procedimiento de fabricación, que permiten obtener (Ejemplos 1 y 2, variante del Ejemplo 3) el grafito de doble porosidad que tiene las propiedades, el espectro de poros y la microtextura indicados en el cuadro y en las figuras 1 y 2.

E J E M P L O 1

Se aglomera con brea polvo de coque de petróleo de una granulometría inferior a 30  $\mu\text{m}$ . El material crudo obtenido se tritura en agregados de granulometría inferior a 30  $\mu\text{m}$ .

Se mezclan estos agregados a un polvo de cloruro sódico de granulometría comprendida entre 400 y 600  $\mu\text{m}$ , a razón de 50 % en peso de agregados por 50 % en peso de cloruro sódico.

Se comprime la mezcla obtenida en frío, bajo 1000 bares, en bloques.

Estos bloques son cocidos a 1.100°C y grafitados después a una temperatura superior a 2.600°C. Esta grafitación provoca la eliminación del cloruro sódico.

Los bloques de grafito de doble porosidad según la invención pueden adaptarse entonces a las dimensiones deseadas, según la aplicación de que se trate. Así pues, si se quieren realizar soportes de catalizador, bastará con triturarlos en granos de 3 a 10 mm. aproximadamente.

E J E M P L O 2

Este ejemplo es una variante del Ejemplo 1.

Se mezclan los agregados igualmente a un polvo de cloruro sódico de granulometría comprendida entre 400 y 600  $\mu\text{m}$ , pero en proporciones diferentes: 60 % en peso de agregados por 40 % en peso de cloruro sódico.

Se da forma a continuación a la mezcla obtenida en cilindros de longitud igual al diámetro 8 mm.,

- ya sea por compresión en frío;

- ya sea por estirado o hilado en caliente y posterior corte.

Estos pequeños cilindros son cocidos después a 1.100°C y grafitados a continuación a una temperatura superior a 2.600°C. Como en el Ejemplo precedente, esta grafitación provoca la eliminación del cloruro sódico.

Los pequeños cilindros de grafito de doble porosidad obtenidos pueden utilizarse directamente como soportes de catalizador.

### E J E M P L O 3

Se reemplaza el polvo de cloruro sódico del Ejemplo 2 por un polvo de carbonato cálcico de granulometría comprendida entre 100 y 800  $\mu\text{m}$  en las mismas proporciones.

La puesta en forma de la mezcla obtenida es idéntica a la del Ejemplo 2, al igual que la cocción de los cilindros a 1.100°C.

Después de esta cocción, se someten los cilindros a un tratamiento con ácido clorhídrico en columna, y después a un lavado con agua para eliminar el óxido cálcico que queda como residuo de la calcinación del carbonato, tras de lo cual se secan.

Según la aplicación de que se trate, se puede:

- bien sea utilizar los cilindros obtenidos, que serán entonces de carbono de doble porosidad, tal como se encuentran, por ejemplo como material de relleno;

5 - ya sea grafitarlos a una temperatura superior a 2.600°C: los cilindros de grafito de doble porosidad obtenidos se pueden, como en el Ejemplo precedente, utilizar directamente como soportes de catalizador.

E J E M P L O 4

10 Este Ejemplo es una variante del Ejemplo 2.

En los agregados, se reemplaza el coque de petróleo por carbón vegetal. Después de las operaciones de mezcla agregados/cloruro sódico y puesta en forma idénticas a las del Ejemplo 2, los pequeños cilindros  
15 obtenidos son sometidos a un solo tratamiento térmico a 1.100°C, y lavados después con agua caliente para eliminar el cloruro sódico.

Los pequeños cilindros finalmente obtenidos pueden utilizarse entonces directamente para las aplicaciones previstas: soporte de catalizador, material de re-  
20 lleno, etc.

Es de hacer notar que como variante de los Ejemplos 2, 3 y 4, se puede hacer la configuración de la mezcla de agregados y de sal de tal modo que se obtengan  
25 - en lugar de cilindros -, pequeñas esferas o formas casi esféricas constituidas por dos medias esferas ligadas por una corta parte cilíndrica.

Es igualmente digno de hacerse observar que para las aplicaciones previstas se puede utilizar bien sea el  
30 [ carbono, bien el grafito de doble porosidad según la in-

vención, haciéndose la elección entre estos dos materiales en función de las características térmicas, eléctricas y de resistencia a la corrosión deseadas.

5 Todo aquello que sea accesorio en la realización del procedimiento descrito, podrá ser objeto de modificaciones y las cuestiones de forma, dispositivos y máquinas utilizadas en la ejecución de la invención deberán tomarse como de orden secundario, pudiéndose emplear aquellos que mejor convengan en tanto no alteren fundamentalmente las particularidades características.

10 La solicitante se reserva el derecho de obtención de los oportunos Certificados de Adición complementarios por las mejoras o perfeccionamientos que en lo sucesivo pudiera aconsejar la práctica.

15

20

25

30

REIVINDICACIONES

1).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, comprendiendo un conjunto unido macroporoso de granos finos microporos, c a r a c t e r i z a d o porque la macroporosidad es abierta, y los radios de abertura de los macroporos están comprendidos aproximadamente entre 10 y 350  $\mu\text{m}$  y los de los microporos entre 0,2 y 1  $\mu\text{m}$  aproximadamente.

2).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según la reivindicación 1), caracterizado porque la densidad obtenida de dichos productos está comprendida entre 0,7 y 1,5; su permeabilidad a los gases entre 20 y 500  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ , y su porosidad entre 30 y 50 %.

3).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según la reivindicación 1) o la reivindicación 2), que combina en los grafitos un procedimiento clásico de fabricación de carbono y un procedimiento de obtención de elemento filtrante, caracterizado por el hecho de mezclarse un polvo de agregados de finas partículas de material carbonado aglomeradas con alquitrán o brea, a un polvo de material eliminable; en dar forma a la mezcla por compresión o hilado; en carbonizar esta mezcla puesta en forma y, finalmente, en eliminar el polvo eliminable por un tratamiento adecuado.

4).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según la reivindicación 3), caracterizado porque dicho material carbonado se escoge entre los coques de petróleo, los coques de hulla,

los coques de brea de hulla, las antracitas, los negros de humo, los carbones vegetales.

5).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 3) o 4), caracterizado porque el tratamiento que sirve para eliminar el polvo eliminable es la propia carbonización.

6).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 1) ó 2), que combina en los carbonos un procedimiento de fabricación clásica de grafito y un procedimiento de obtención de elemento filtrante, caracterizado por el hecho de mezclarse un polvo de agregados de finas partículas de material carbonado aglomeradas con alquitrán o brea, a un polvo de material eliminable; en dar forma a la mezcla por compresión o hilado; en carbonizar esta mezcla a la que se ha dado forma; en eliminar el polvo eliminable por un tratamiento adecuado y, finalmente, en grafitar la materia obtenida.

7).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según la reivindicación 6), caracterizado porque dicho material carbonado se escoge entre los coques de petróleo, los coques de hulla, los coques de brea de hulla, las antracitas, los negros de humo, los carbones vegetales.

8).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 6) ó 7), caracterizado porque el tratamiento que sirve para eliminar el polvo eliminable es la propia grafitación.

9).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque el soporte de catalizador constituido por carbono o grafito artificial de doble porosidad puede ser obtenido, respectivamente, según cualquiera de las reivindicaciones 3) a 5), o según cualquiera de las reivindicaciones 6) a 8).

10) 10).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque el material de relleno para aparatos en los que se efectúan reacciones físico-químicas en fase líquida, vapor o líquido-vapor, constituido por carbono o grafito artificial de doble porosidad, puede obtenerse, respectivamente, según cualquiera de las reivindicaciones 3) a 5), o según cualquiera de las reivindicaciones 6) a 8).

11).- Procedimiento de fabricación de carbono o grafito artificial de doble porosidad, según las reivindicaciones 1) ó 2), caracterizado porque un material de electrodo para electroquímica o de relleno del espacio bañado de electrólito en electroquímica, constituido por carbono o grafito artificial de doble porosidad, puede obtenerse, respectivamente, según cualquiera de las reivindicaciones 3) a 5), o según cualquiera de las reivindicaciones 6) a 8).

12).- "PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE CARBONO O GRAFITO ARTIFICIAL DE DOBLE POROSIDAD".

"="="="="="="="="="="

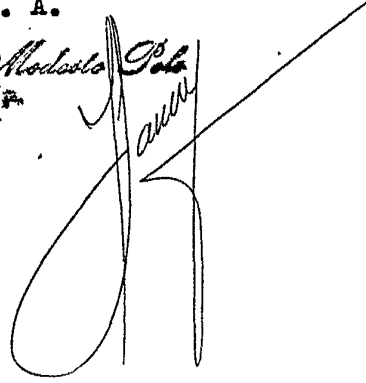
30 Todo ello según queda expuesto en la presente Memoria que consta de catorce hojas foliadas y mecanogra-

- [ fiadas por una sola cara y dibujos que con la misma se  
acompañan. ]

MADRID, 28 de Abril de 1978.

P. A.

Modesto Polo  
P.A.



5

10

15

20

25

30

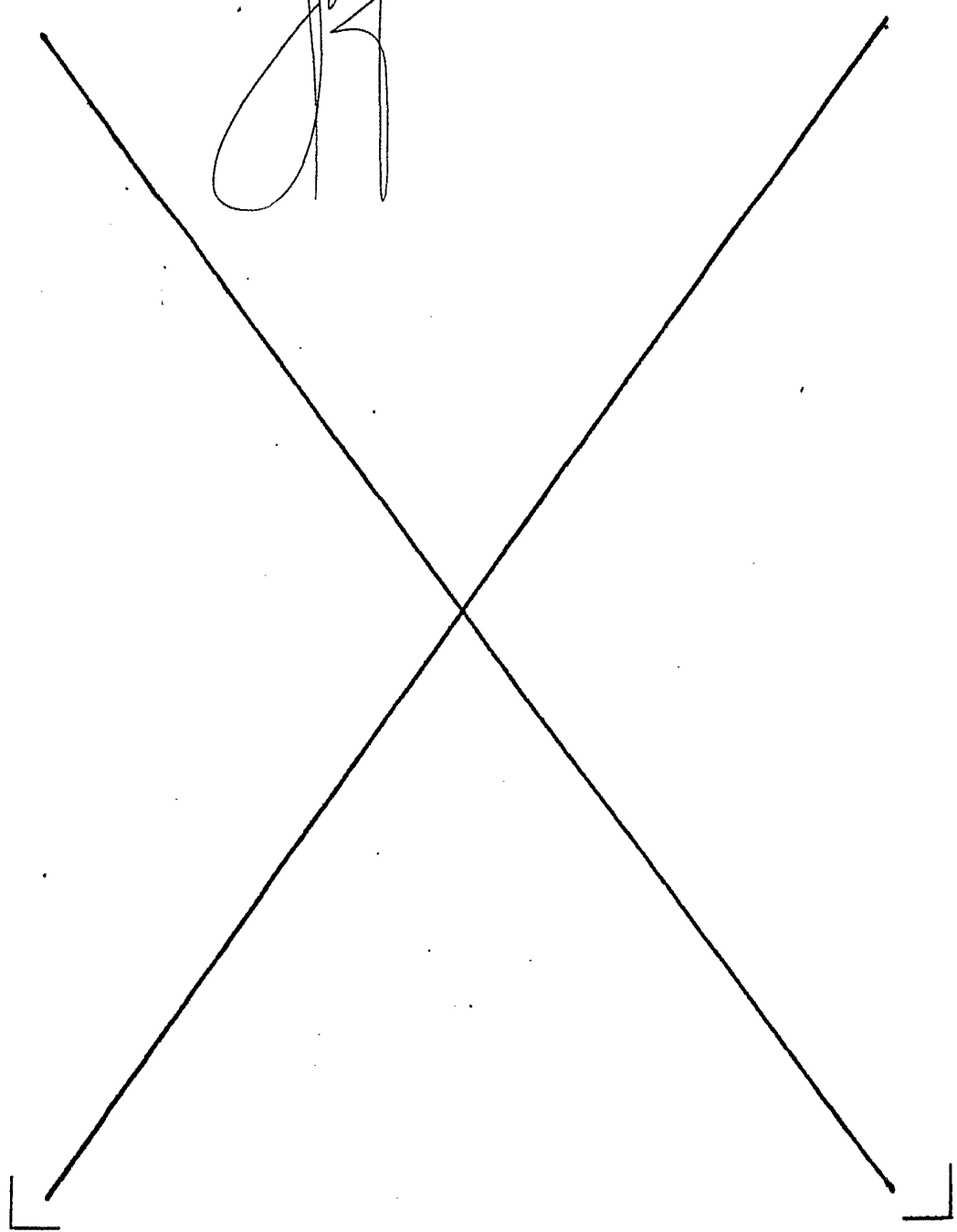
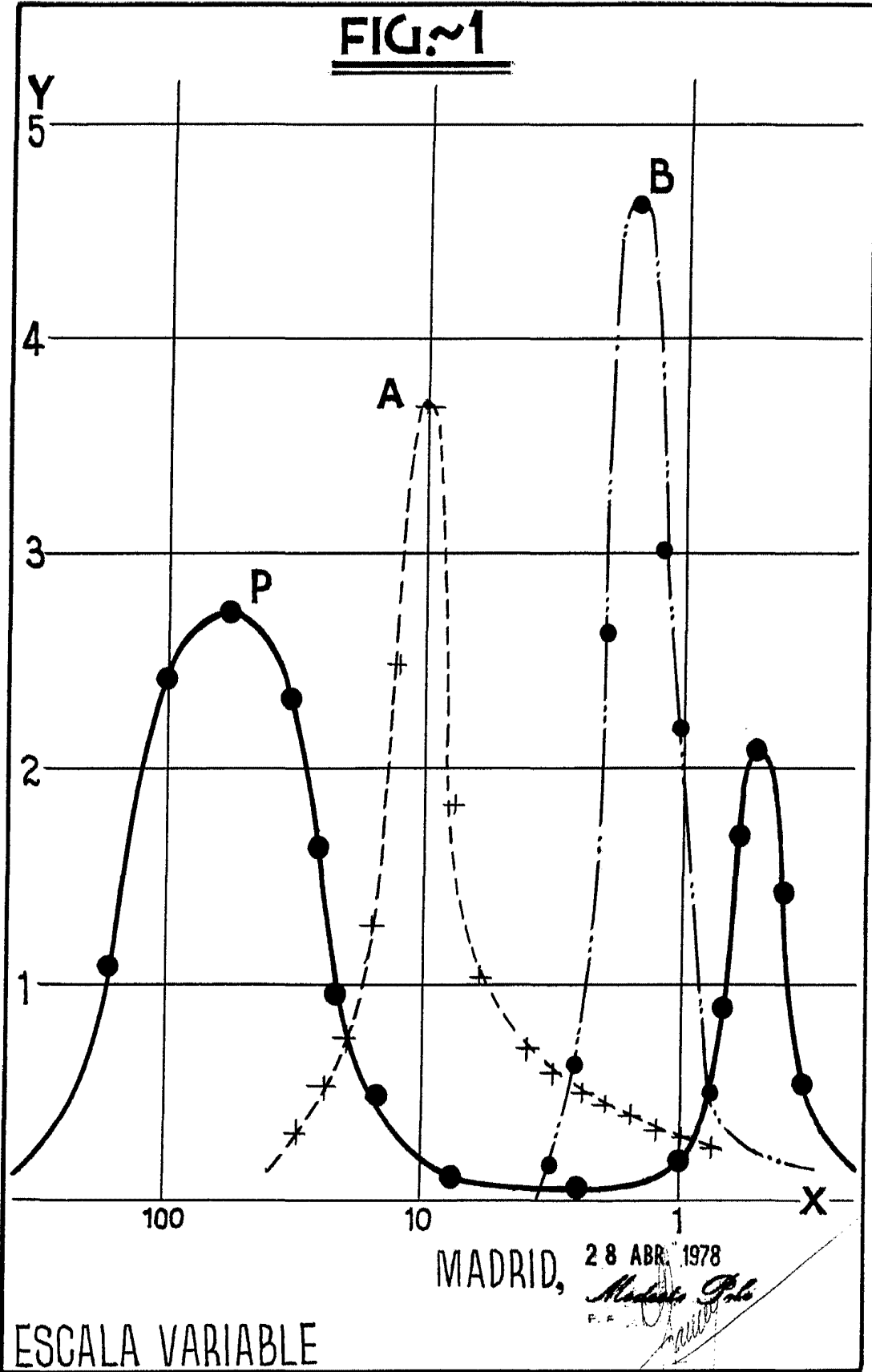


FIG.~1

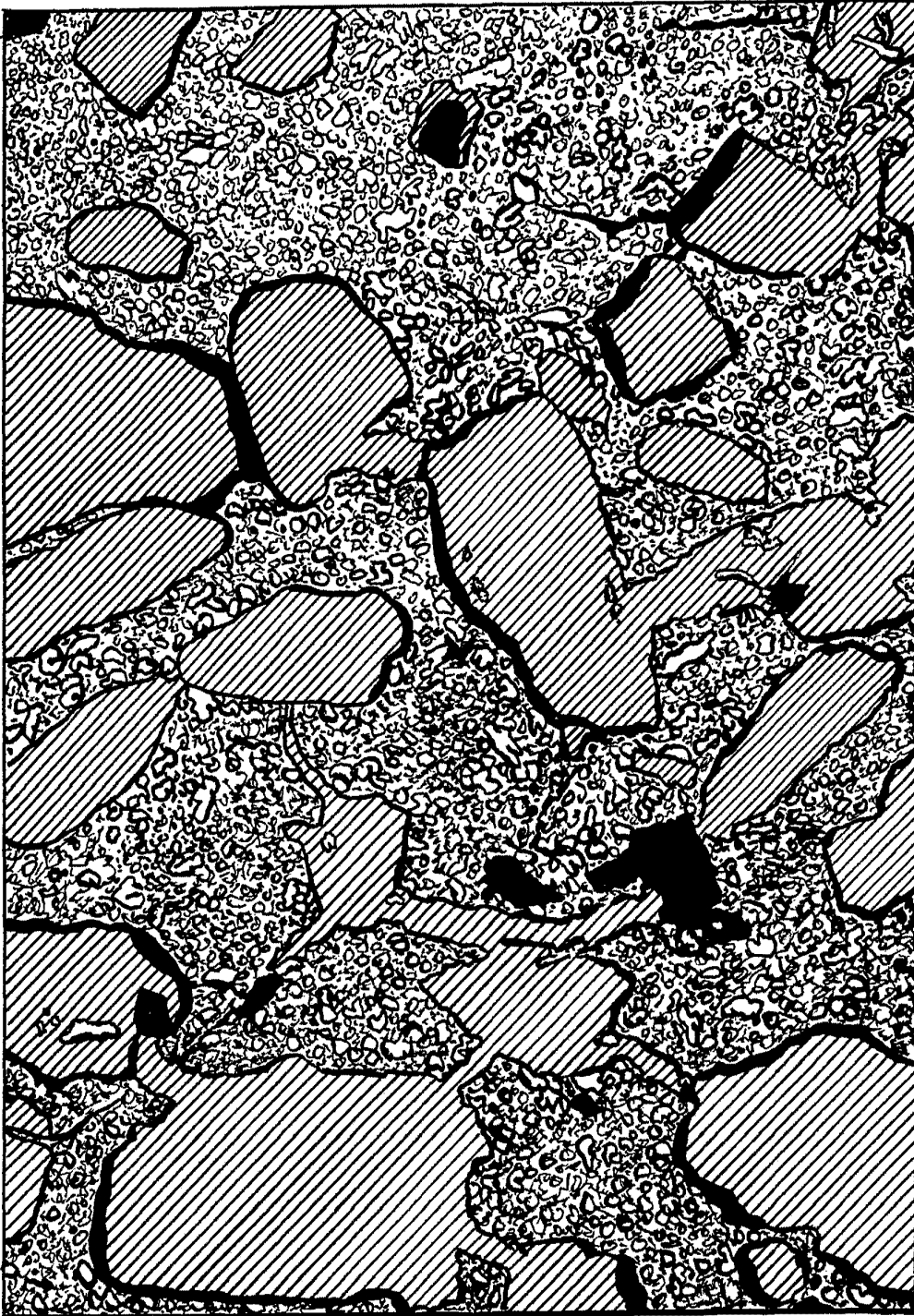


ESCALA VARIABLE

MADRID, 28 ABR. 1978

*M. Polo*  
P. F.

FIG. 2



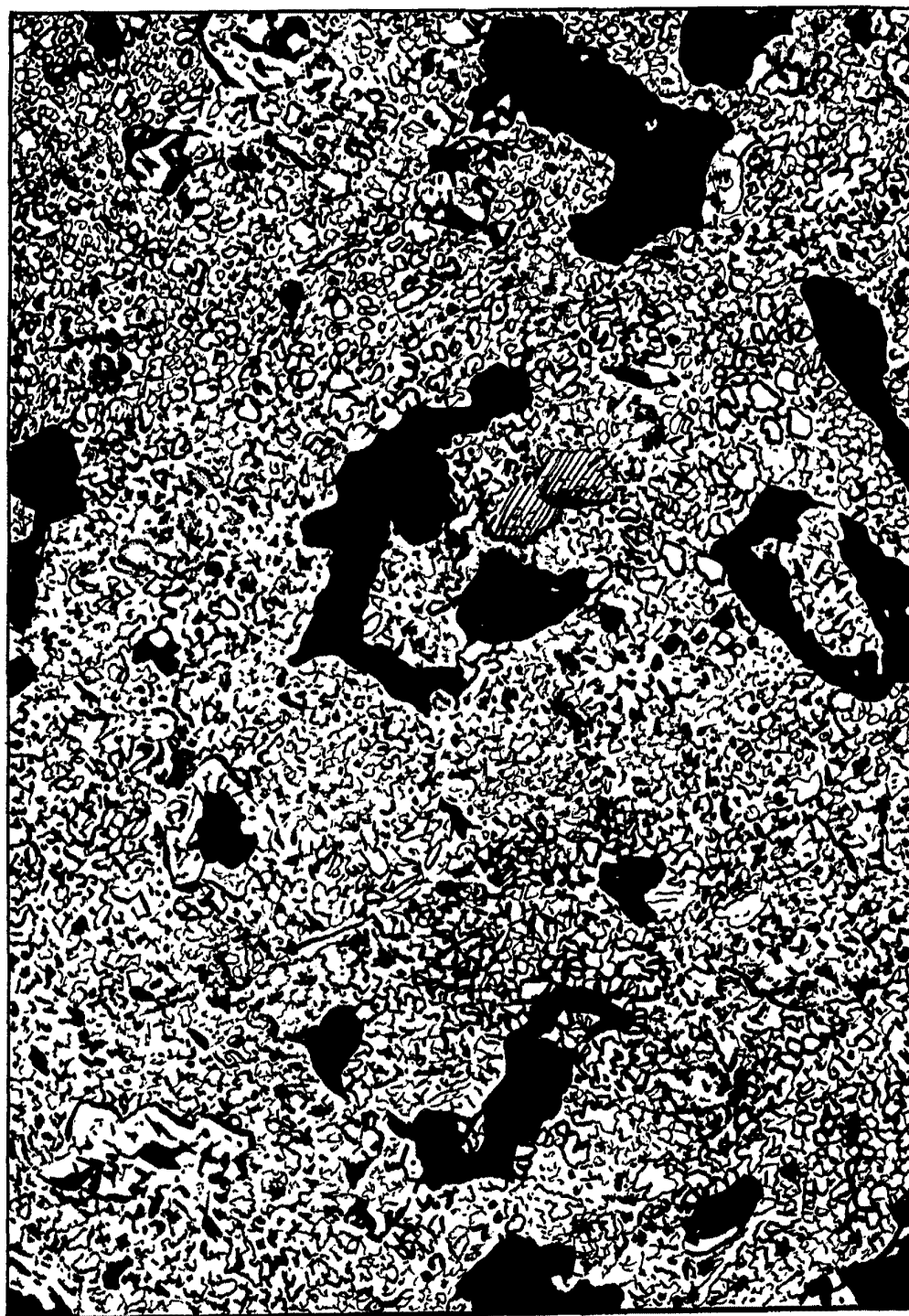
MADRID, 28 ABR. 1978

*Modesto G. G.*

P. P.

ESCALA VARIABLE

FIG. 3



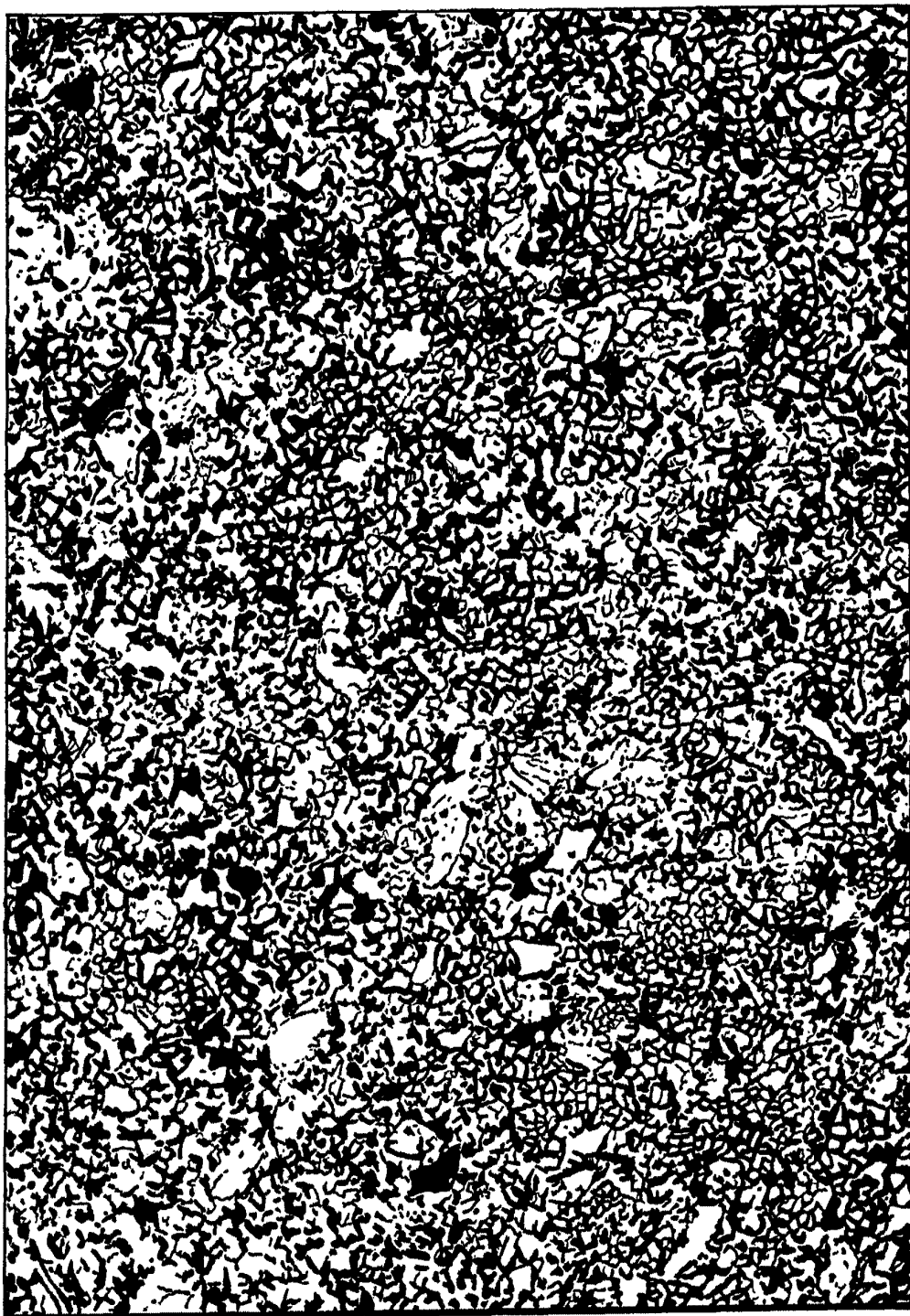
ESCALA VARIABLE

MADRID,

28 ABR. 1978

*Modesto Polo*  
P.P.

FIG.~4



ESCALA VARIABLE

MADRID, 28 ABR. 1978

*Antonio Pich*  
P.P.