

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 423**

51 Int. Cl.:

C25C 3/12 (2006.01)

C04B 35/52 (2006.01)

C04B 35/524 (2006.01)

C04B 35/528 (2006.01)

C04B 35/532 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2012** **E 12182508 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016** **EP 2703523**

54 Título: **Fabricación de electrodo de carbono mejorado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.03.2017

73 Titular/es:

RÜTGERS GERMANY GMBH (100.0%)
Kekuléstrasse 30
44579 Castrop-Rauxel, DE

72 Inventor/es:

STEINMETZ, HENRI;
BOENIGK, WINFRIED DR. y
KUHNT, CHRISTOPHER

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 605 423 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Fabricación de electrodo de carbono mejorado

5 **Campo técnico de la invención**

La invención se refiere a un método para la fabricación de electrodos de carbono y otros artefactos de carbono.

Antecedentes de la invención

10

El uso predominante de ánodos de carbono es como agente reductor en la producción de aluminio de acuerdo con Hall-Hérouit. Inicialmente los ánodos Soederberg se produjeron a partir de pastas de ánodo mediante la sinterización y carbonización sobre la celda de electrólisis. La captura de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) como lo define la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) y el desprendimiento desde la brea aglomerante durante la carbonización resultó ser difícil. Hoy, los ánodos actuales se fabrican en una planta de carbonos separados de las celdas de electrólisis. Normalmente la brea de alquitrán con un punto de reblandecimiento Mettler (SPM; ISO 5940-2) de 105-120 °C aglomera el coque de petróleo. El coque y la brea se mezclan con ese fin a 60-100 °C por encima del SPM de la brea. La elevada temperatura es necesaria para permitir que la viscosidad de la brea se torne lo suficientemente baja como para humedecer los granos de coque. La pasta resultante se enfría con agua en aproximadamente 40-60 °C y se presionan y compactan por vibración para formar los ánodos verdes. Los ánodos verdes se eliminan de la matriz, se enfrían con agua y se almacenan hasta que se envasan en el horno de cocción para carbonización.

15

20

25

El proceso de fabricación de ánodos representa una parte significativa de los costos de reducción de alúmina. Incluso pequeñas mejoras del proceso completo tendrán un efecto significativo sobre la eficiencia total. Esto explica que se invierta un esfuerzo significativo por incrementar la eficiencia de la producción de ánodos, como se muestra, por ejemplo, en C. Lavoie, E. Bergeron, A. Proulx, "ALCAN ALMA New paste plant start-up and early operation", Light Metals", 555-560 (2003) y M. Kempkes, W. Meier "New concept for a green anode plant", Light Metals, 919-922 (2008).

30

Todavía, el proceso actual presenta desventajas significativas. La energía que se usa para calentar la brea y el coque hasta la temperatura de mezclado se restablece nuevamente tras el enfriamiento subsiguiente antes y/o después de la formación del ánodo verde. La misma energía debe ser reincorporada en el horno de carbonización (cocción) simplemente bloqueando parte de la capacidad del horno.

35

40

Se añade agua para el enfriado de la pasta antes que se evapore la formación de ánodo. El vapor se carga con volátiles de brea que contienen PAH y debe ser tratado para la eliminación de PAH por oxidación térmica. El enfriamiento de la pasta antes del prensado uniaxial es necesario para evitar la adherencia de la pasta al molde y asegurar la estabilidad mecánica de la pasta compactada. Los ánodos verdes calientes son demasiado débiles para la manipulación a medida que la brea aglomerante se reblandece. Cuando se usan vibrocompactadores para la formación del ánodo el enfriamiento por pulverización o baño acuoso del ánodo verde es necesario después del prensado para asegurar que la resistencia del ánodo es lo suficientemente alta para el transporte y el manejo mecánico. También debe evitarse la deformación por la carga de las capas del ánodo colocadas sobre la parte superior en el horno de cocción (carbonización). Nuevamente la energía calorífica atrapada en el ánodo verde no puede ser recuperada.

45

50

El documento US 4 188 279 A describe una composición para la producción de artículos de carbono conformados que comprende una mezcla homogénea de partículas carbonosas sólidas, brea aglomerante y un aditivo seleccionado de compuestos que contienen fósforo y compuestos que contienen boro inorgánicos y orgánicos. Los electrodos producidos utilizando estas composiciones presentan un menor consumo de la masa del electrodo y una mayor densidad y resistencia a la compresión después de la carbonización.

55

En Adhesion Science and Engineering-2 "Surfaces, Chemistry and Applications", capítulo 13, páginas 612-615 se describen métodos para la determinación de los puntos de reblandecimiento de las resinas.

60

En Thomas A. Golubic et al: "High softening point coal tar pitches as anode binder pitch" Light metals 2010, p. 909-911 se describe que las propiedades como insolubles en quinolina, insolubles en tolueno, valor de coque y aumento de peso específico aumentan a medida que se incrementa el punto de reblandecimiento de una brea, mientras que su contenido de hidrocarburos aromáticos polinucleares (HAP) disminuye. Hasta que el punto de reblandecimiento de la brea no alcanza aproximadamente 150 °C no se consigue una reducción significativa de hidrocarburos aromáticos polinucleares de 50 % o más.

65

El documento US 5 688 155 A describe una estructura de material compuesto carbono-carbono que utiliza una brea particular como material de matriz, cuyos componentes aromáticos han sido polimerizados y reticulados en una medida tal que es poco grafitable o incluso completamente no grafitable. El uso de una brea de este tipo en una estructura de material compuesto carbono-carbono, en particular electrodos de carbono, mejora las propiedades

eléctricas y térmicas de los mismos.

Resumen de la invención

- 5 Sería muy deseable eliminar la etapa de enfriamiento simplificando los métodos conocidos para la formación de ánodos de artículos moldeados de carbono, en particular electrodos de carbono. El objetivo de la invención es proporcionar un proceso que permita evitar las etapas de enfriamiento después del mezclado de la brea/pasta de coque y/o después de la formación del ánodo verde.
- 10 Este objetivo se logra mediante un proceso industrial para la fabricación de electrodos de carbono u otros cuerpos de carbono (artefactos) del tipo de los ánodos para la producción de aluminio que comprende las etapas de
- (a) mezclar una brea con temperatura de fusión elevada con un punto de reblandecimiento Mettler (SPM) por encima de 150 °C con un sólido carbonáceo a una temperatura de 50 °C hasta 120 °C por encima del SPM de la brea, mediante prensado o compactado por vibración o extrusión sin enfriamiento forzado a una temperatura
- 15 próxima a la temperatura de mezclado, con el fin de obtener electrodos verdes o artefactos verdes
- (b) transferir los artefactos verdes a un horno de carbonización sin enfriamiento forzado,
- (c) carbonizar los artefactos verdes.
- 20 El proceso de la invención no necesita un enfriamiento de la brea/pasta de coque después del mezclado y/o el electrodo verde después de la formación, de este modo, el calor atrapado en el electrodo verde puede conservarse y reduce el consumo de energía total y el tiempo de residencia en una etapa de carbonización posterior.

La invención se basa en el hallazgo de que los ánodos verdes de una brea con temperatura de fusión elevada demuestran ser más fuertes de lo esperado. Sorprendentemente los ánodos calientes producidos de breas con temperatura de fusión elevada, incluso a una temperatura por encima del SPM, son extremadamente resistentes a la deformación y pueden manejarse mecánicamente sin deformación sustancial del artículo de carbono moldeado verde caliente. A los fines de la invención, el término artefactos comprende electrodos de carbono y otros artículos de carbono formados.

Descripción detallada de la invención

La brea de alquitrán se obtiene como producto de la destilación del alquitrán de hulla. La brea es un material termoplástico, negro, el cual incluye esencialmente compuestos volátiles por encima de 400 °C y compuestos no vaporizables de la brea. La típica brea aglomerante del electrodo se puede obtener por destilación al vacío hasta SPM 105-120 °C. Una brea con temperatura de fusión elevada usada en la invención tiene un SPM por encima de 150 °C, preferentemente por encima de 165 °C y más preferentemente por encima de 175 °C. Una brea con temperatura de fusión elevada se conoce y se describe en W. Boenigk, C. Boltersdorf, F. Lindner, J. Stiegert, "Property profile of lab-scale anodes produced with 180 °C Mettler coal tar pitch", Light Metals, 889-893 (2011). Se describe un método preferido para producir estas breas con temperatura de fusión elevada, por ejemplo en el documento US 5.262.043.

El componente sólido carbonáceo adecuado para el proceso de la invención puede ser coque de petróleo calcinado, coque de brea de alquitrán, coque de aguja y otros vehículos de carbono purificados incluyendo el material de carbono reciclado (por ej., residuos de ánodo). La producción de coque se conoce desde hace muchos años. Preferentemente un coque de petróleo o coque de aguja se usa en el proceso de la invención. Para el tamaño del grano de coque la invención no existen requerimientos específicos. Por consiguiente, el experto en la técnica usará sólidos carbonáceos con tamaños de partículas como en los procesos conocidos. La cantidad de brea en la mezcla de brea y sólido carbonáceo normalmente puede estar en el intervalo de 10 % a 20 % en peso, preferiblemente de 13 % a 18 % en peso, la cantidad de sólidos carbonáceos está entre el 80 % y el 90 % en peso, preferentemente el 82 % y el 87 % en peso, basado en el peso de la mezcla.

En el proceso de la invención la brea y los componentes del coque se mezclan usando procesos conocidos. La temperatura de mezclado básicamente depende del punto de reblandecimiento Mettler (SPM) de la brea usada en el proceso. Preferiblemente la temperatura de mezclado será de 60 °C a 100 °C por encima del SPM de la brea.

Los dispositivos de mezclado adecuados para los fines de la invención son mezcladoras que permiten mantener o llevar la mezcla sólida de brea/carbonáceos a la temperatura antes mencionada. Como ejemplo, la mezcladora intensiva de alta temperatura denominada EIRICH, suministrada por Eirich GmbH & Co. KG, Alemania es particularmente adecuada para el proceso de la invención. Esta mezcladora permite temperaturas de mezclado de aproximadamente 300 °C.

De forma alternativa el coque se precalienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de mezclado permitiendo que el exceso de calor se transfiera a la brea durante el mezclado.

65

El producto de la etapa de mezclado es una pasta que de acuerdo con la invención está sujeta a enfriamiento como en los procesos de última tecnología. De este modo, la mezcla caliente (pasta) puede ser transferida a un molde y se compacta en el mismo. El cuerpo verde liberado después de la compresión del molde se coloca en un horno de cocción sin la etapa de enfriamiento de los procesos del estado de la técnica en esta etapa.

5 Además se conoce el proceso en el horno de cocción. En general la temperatura en el horno se incrementa gradualmente hasta aproximadamente 1.100 °C. La carga caliente del horno de cocción de acuerdo con la invención permite un incremento más rápido de la temperatura en el intervalo de temperatura hasta 300 °C.

10 Por consiguiente ni la pasta obtenida después de mezclar la brea y los componentes del coque ni el cuerpo de carbono verde liberado del molde se enfrían con agua. En el proceso de la invención se puede omitir la etapa del enfriamiento con agua.

15 Con referencia a las figuras 1 y 2 se muestran las propiedades ventajosas de los ánodos verdes obtenidos de acuerdo con la invención.

La **figura 1** muestra la deformación por compresión [%] contra delta entre la temperatura de prueba y el SPM de la brea en 1 MPa de carga para varias breas.

20 La **figura 2** muestra la deformación por compresión [%] contra delta al SPM entre 1 y 2 de carga para varias breas.

25 La compresión medida se describe contra el punto de reblandecimiento de la brea en la figuras 1 y 2 para permitir una comparación directa. Todos los ánodos verdes son rígidos cuando se enfrían hasta un mínimo de 30 °C por debajo del SPM de la brea. En el SPM respectivo el aumento de la carga de 1 MPa hasta 2 MPa origina una compresión de casi 1 % para el SPM de 112 °C contra 0,4 % para el SPM de 147 °C por lo que el SPM de 182 °C está todavía en el intervalo del ánodo rígido (0,3 %). Más aumento de la temperatura hasta la temperatura de formación inicia la flotación del ánodo de SPM de 112 °C, por lo que el ánodo del SPM de 147 °C alcanza la compresión del 1 %. La resistencia inesperada del ánodo de SPM de 182 °C está confirmada ya que no excede 0,5 % de compresión cuando se carga con 1 MPa y 0,55 % entre 1 y 2 MPa.

35 Obviamente el efecto sorprendente de elevada rigidez de los ánodos verdes calientes comienza en la brea de SPM por encima de 150 °C. Hacer uso de brea con temperatura de fusión elevada hace posible por primera vez producir ánodos sin enfriamiento alguno de la pasta después del mezclado. La carga usada en estos ejemplos excede la carga ejercida cuando se manejan ánodos entre el prensado y el posicionamiento en el horno de cocción. De este modo la mezcla caliente puede ser transferida inmediatamente a un molde, compactarse y el cuerpo verde puede colocarse, nuevamente sin enfriamiento, en un horno de cocción sin daño mecánico. Esto no solo proporciona ahorros en el proceso de formación sino que además ayuda a reducir el consumo de energía en el horno de cocción. Cuando es posible el manejo en caliente, el calor atrapado puede conservarse para el horno de cocción mejorando significativamente la capacidad del horno al reducir el tiempo del ciclo.

40 Finalmente, se puede concluir que el uso de brea con temperatura de fusión elevada mejora significativamente la resistencia del ánodo verde a y por encima de la temperatura de reblandecimiento de la brea. Esta es la propiedad que permite evitar el enfriamiento del ánodo con todas sus implicancias negativas.

45 El método de la invención para evitar el enfriamiento de la pasta es igualmente aplicable a la producción de otros artefactos carbonáceos usando coque de brea, coque de aguja u otros sólidos carbonáceos.

50 El proceso de la invención es extremadamente ventajoso porque la energía usada para calentar la pasta del ánodo no se pierde por enfriamiento, no se consume agua con fines de enfriamiento, se evita la contaminación del agua con PAH, no es necesario el almacenamiento del ánodo verde para enfriamiento, el calentamiento del horno de cocción es mucho más rápido ya que los ánodos ya se calentaron hacia el núcleo, menos volátiles de la brea con temperatura de fusión elevada permiten un ciclo de carbonización más rápido que incrementa la producción de cocción posteriormente, la brea con baja volatilidad mejora la situación ocupacional (menos PAH), la elevada estabilidad de la forma evita el deslizamiento del amarre. Estas ventajas finalmente proporcionan una mejor huella de carbono del proceso.

Los siguientes ejemplos son útiles para también ilustrar la invención.

60 Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

65 Se produjeron ánodos de carbono verde (50 mm Ø; 100-110 mm de largo) mezclando 84 % de coque de petróleo (que contiene 20 % de residuos de ánodo) y 16 % de brea aglomerante de electrodo con un SPM de 112 °C, se alcanza un valor de cocción del 58,3 % (ISO 6998); QI 7,7 % (ISO 6791); TI 27,4 %, (ISO 6376) hasta 210 °C y

posterior prensado a 600 bar. La densidad verde aparente es de 1,695 g/cm³. Los ánodos se cortan en piezas de 50 mm Ø, 50 mm de largo. La resistencia a la compresión en frío del ánodo verde es de 26,4 MPa. Las muestras de ánodo verde se precalentaron hasta distintas temperaturas y se sometieron a carga controlada como se describe a continuación.

5 La carga y la correspondiente deformación se registraron en la tabla 1. Los valores se obtuvieron con una máquina de prueba Frank Universal (Tipo 81806/B; celda de carga de 20 kN, velocidad de prueba 7,5 mm/min).

Tabla 1: Deformación (ϵ) de ánodos (16 % de brea aglomerante de SPM de 112 °C) en condiciones de carga

Temp. [°C]	Δ SPM	$\epsilon(1 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]	$\Delta\epsilon(1-2 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]
20	-92	0,204	0,026	0,185	
60	-52	0,220	0,015	0,227	0,014
80	-32	0,267	0,030	0,257	0,017
100	-12	0,637	0,127	0,642	0,226
110	-2	0,759	0,093	0,944	0,111
120	8	1,074	0,074	1,111	0,086
130	18	1,062	0,339	1,074	0,280

10 Los resultados en la tabla 1 muestran que los ánodos verdes calientes son sensibles a la deformación. La deformación unitaria por compresión disminuye según lo esperado cuando se enfría por lo que el ánodo es plástico en y por encima del SPM de la brea. La desviación estándar se reduce significativamente tan pronto como se alcanzan los 80 °C (~30 °C por debajo del SPM) y se obtiene un ánodo rígido que puede manejarse en las etapas posteriores del proceso. No basta con enfriar solo la superficie externa para la manipulación ya que la energía calorífica almacenada en el núcleo del ánodo verde prensado es suficiente para calentar la cuba nuevamente. Estos resultados confirman la necesidad de enfriar el ánodo hasta un mínimo de 30 °C por debajo del SPM. La temperatura máxima tolerable puede variar levemente dependiendo del equipo de la planta. La tendencia de sobresalir un ánodo de carbono verde no solo afecta a la forma externa sino que también aumenta el riesgo del deslizamiento del amarre.

Ejemplo 2 (invención)

25 Los ánodos verdes se formaron después de mezclar el 16 % del aglomerante del electrodo (SPM 182 °C, valor de cocción 76,1 %; QI 14,5 %, TI 43,7 %); sin partículas de mesofase detectables bajo luz polarizada), producido por destilación al vacío a 1 mbar y 84 % de fórmula de coque de petróleo (que contiene 20 % de residuos de ánodo) hasta 280 °C. La densidad verde aparente es del 1,694 g/cm³. La resistencia a la compresión del ánodo verde a temperatura ambiente resultó ser sorprendentemente alta a 34,9 MPa. La capacidad de unión de este aglomerante de alta fusión obviamente es considerablemente más alta que la brea estándar probada anteriormente. La prueba de 30 las propiedades de deformación a alta temperatura se repitió con estos ánodos de forma similar (tabla 2).

Tabla 2: Deformación de ánodos (ϵ) (16 % de brea aglomerante de SPM de 182 °C) en condiciones de carga.

Temp. [°C]	Δ SPM	$\epsilon(1 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]	$\Delta\epsilon(1-2 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]
30	-152	0,211		0,228	
100	-82	0,209	0,028	0,219	0,023
160	-22	0,259	0,023	0,263	0,263
180	-2	0,291	0,067	0,284	0,057
190	8	0,296		0,296	
200	18	0,424	0,047	0,430	0,130
230	48	0,494	0,086	0,543	0,086
250	68	0,430	0,095	0,494	0,137
270	88	0,385		0,356	

35 Los ánodos verdes de brea con SPM de 182 °C demostraron ser más fuertes que lo esperado. Sorprendentemente incluso a una temperatura por encima del SPM los ánodos son extremadamente resistentes a la deformación. La compresión máxima está por debajo de 0,5 % (carga de 1 MPa) incluso a temperatura de mezclado. Se obtiene una rigidez comparable para las breas del estado de la técnica bien por debajo de su SPM requiriendo de este modo enfriamiento. Para la brea con SPM de 182 °C ningún valor excede el nivel de deformación del 0,5 % a 1 MPa de carga.

Ejemplo 3 (comparativo)

5 Para determinar si las breas con SPM entre 112 °C y 182 °C se comportan de forma similar que la brea del ejemplo 2, se eligió una brea con SPM de 146,5 °C (valor de cocción de 67,6 %, QI 10,5 %, TI 36,6 %, sin partículas de mesofase). Los ánodos se trataron como se describe en los ejemplos 1 y 2. Los resultados se presentan en la tabla 3. Los resultados de la tabla 3 muestran que los ánodos producidos usando esta brea tienen mucha menos resistencia a la deformación cuando se calientan por encima del SPM en comparación con la brea en la tabla 2.

Tabla 3: Deformación de ánodos (ϵ) (16 % de brea aglomerante de SPM de 146,5 °C) en condiciones de carga

Temp. [°C]	Δ SPM	$\epsilon(1 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]	$\Delta\epsilon(1-2 \text{ MPa})[\%]$	σ [%]
30	-117	0,278		0,241	
80	-67	0,222	0,059	0,219	0,023
130	-17	0,317	0,008	0,317	0,008
150	4	0,341	0,013	0,433	0,106
170	24	0,578	0,063	0,667	0,021
200	54	0,642	0,034	0,919	0,258

10

Los resultados de los ejemplos 1 a 3 se recogen en las figuras 1 y 2.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso para la fabricación de electrodos de carbono del tipo de ánodos para la producción de aluminio u otros artefactos de carbono del tipo de ánodos para la producción de aluminio, que comprende las etapas de
- 10 (a) mezclar una brea de temperatura de fusión elevada con un punto de reblandecimiento Mettler (SPM) por encima de 150 °C con sólidos carbonáceos a una temperatura de 50 °C hasta 120 °C por encima del SPM de la brea, mediante prensado o compactado por vibración o extrusión sin enfriamiento forzado a una temperatura próxima a la temperatura de mezclado, con el fin de obtener electrodos verdes o artefactos verdes,
- 15 (b) transferir los electrodos verdes o los artefactos verdes a un horno de carbonización sin enfriamiento forzado, (c) carbonizar los electrodos verdes o los artefactos verdes.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la brea es una brea de alquitrán o una brea de petróleo aromática.
3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la brea es una brea de alquitrán que tiene un contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH) según la EPA no superior al 1,5 %.
- 20 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la brea es una brea de alquitrán que tiene un SPM por encima de 170 °C, en particular por encima de 180 °C o por encima de 200 °C.
5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de PAH según la EPA no es superior al 0,5 %.
- 25 6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que el sólido carbonáceo es un coque de petróleo calcinado o un coque de aguja o un coque de brea.
- 30 7. Proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que los artefactos son ánodos para la electrólisis de alúmina.
8. Proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que dichos artefactos son electrodos para la producción de acero en hornos eléctricos de arco.

Fig. 1

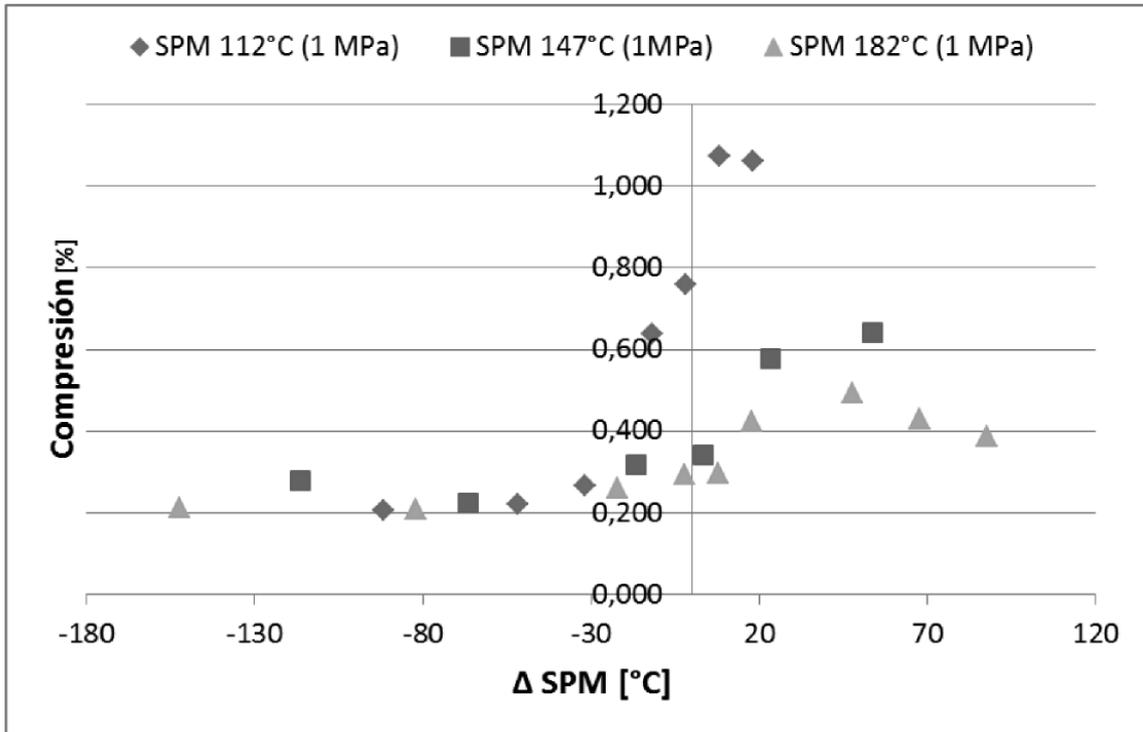


Fig. 2

