



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 626 813**

⑮ Int. Cl.:

**C01B 32/05** (2007.01)  
**C01B 32/20** (2007.01)  
**C04B 35/52** (2006.01)  
**C04B 35/528** (2006.01)  
**C04B 35/532** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.11.2009 PCT/EP2009/065538**  
⑦ Fecha y número de publicación internacional: **03.06.2010 WO10060865**  
⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2009 E 09756736 (6)**  
⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2361220**

⑮ Título: **Polvo de semicoque sinterizable con alta densidad aparente a granel**

⑯ Prioridad:

**28.11.2008 DE 102008059482**

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.07.2017**

⑯ Titular/es:

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

⑯ Inventor/es:

**GADOW, RAINER;**  
**KERN, FRANK;**  
**BOENIGK, WINFRIED;**  
**LEVERING, MATTHIAS y**  
**BOLTERSDORF, CLAUDIA**

⑯ Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**Observaciones:**

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

**ES 2 626 813 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

Polvo de semicoque sinterizable con alta densidad aparente a granel

5 **Campo técnico al que se refiere la invención**

La invención se refiere a un polvo de semicoque sinterizable con alta densidad aparente a granel, un procedimiento rápido que trabaja de manera continua para su preparación, su uso para la preparación de cerámicas de carbono y de grafito así como una barbotina, que es un producto intermedio en el procedimiento reivindicado.

10 **Antecedente de la invención**

Las cerámicas de carbono y de grafito con tamaños de grano inferiores a 20  $\mu\text{m}$  se preparan por regla general a partir de sistemas de dos componentes con una sustancia sólida (coque) y un agente aglutinante. Para la mejora del perfil de propiedad son habituales aditivos que aumentan el residuo de coquificación del agente aglutinante. Los materiales de dos componentes tienen la desventaja fundamental de que tras el sobremoldeo se expande el coque usado durante la carbonización, mientras que el armazón de agente aglutinante que solidifica se contrae. Solo cuando se supera la temperatura de tratamiento previo del coque se efectúa una contracción de ambos componentes. Este problema fundamental explica la aparición de microgrietas en la estructura y la limitación de las estructuras sólidas que pueden conseguirse con una técnica de este tipo en la cerámica acabada.

20 Una nueva vía se sigue mediante el uso de semicoques sinterizables tales como CARBOSINT<sup>®</sup>, cuya preparación está descrita en el documento EP 0 552 422 B1. El semicoque es un material de carbono que es un producto intermedio entre una brea fusible y un coque verde no fusible. Puede obtenerse mediante carbonización no completa a una temperatura entre el comienzo de la fundición de la brea y 500 °C dado el caso en combinación con una oxidación a menos de 250 °C. Los semicoques ajustados de manera óptima actúan en la generación de cerámica al mismo tiempo como coque de llenado y agente aglutinante. Gracias a la superficie pegajosa puede procesarse un polvo de semicoque de este tipo sin otros aditivos mediante matrizado o prensado isostático. A pesar de la larga disponibilidad de los semicoques sinterizables y sus perfiles de propiedades ventajosos, estos materiales de un componente no se han impuesto hasta ahora en el mercado debido a los motivos que se explican a continuación.

30 La ventaja de la pegajosidad del coque para su compactación significa al mismo tiempo que un material de este tipo puede manipularse solo con dificultad, porque tiende al apelmazamiento y a la adherencia en los sistemas de suministro a prensas automáticas o durante el llenado de moldes. Por ello, un llenado de molde homogéneo está dificultado considerablemente e implica un esfuerzo considerable.

35 Otra desventaja de este coque es la baja densidad aparente a granel de aproximadamente 0,4 g/cm<sup>3</sup>. Una parte constructiva a base de carbono de grano fino tiene por regla general tras el moldeo una densidad geométrica de 1,2 a 1,3 g/cm<sup>3</sup>, lo que significa que durante el matrizado tiene que densificarse al menos en el factor tres. Desde el punto de vista de la técnica de aparatos se controla una duplicación de la densidad. Los factores de densificación mayores limitan - también en el caso de prensado axial en varios planos - la complejidad y libertad de diseño de las partes constructivas que pueden generarse.

40 En la producción de partes constructivas mediante el prensado isostático, la elevada pegajosidad del coque dificulta el llenado homogéneo del molde flexible. No obstante, los gradientes de densidad resultantes de inhomogeneidades durante el llenado en la parte constructiva ya no pueden corregirse en el procedimiento de procesamiento adicional.

45 Estas desventajas impiden hasta hoy muchas posibilidades de aplicación que exigen un moldeo cercano a al molde final. El reprocesamiento mecánico es, la mayoría de las veces, demasiado caro. Por tanto, el uso completo del potencial existente en el semicoque sinterizable se impide por lo que respecta a las propiedades del producto de los productos de carbono técnicos.

50 Para superar estas desventajas y, con ello, para confeccionar polvo de semicoque sinterizable para la preparación cercada al molde final de cerámicas de carbono y de grafito, el documento US 4 985 184 propone suspender el polvo de carbono con aglutinante en una proporción del 0,01 al 5 % en peso y un agente humectante no iónico en una cantidad del 0,01 al 3 % en peso, en cada caso referido a la masa de la sustancia sólida, y a continuación granularlo mediante secado por pulverización. Como aglutinante se proponen metilcelulosa o hidroxicelulosa, como agente humectante óxidos de alquifenoletíleno. En este procedimiento es desventajoso el bajo contenido de sólidos de la suspensión de solo el 33 %, que una alta capacidad de evaporación del agua en el

55 60 65 El "resumen" del documento JP 01 075566 A1 describe la elevación de una brea que contiene mesofase sobre carbono de grafito. A este fin se suspende el carbono de grafito en una fracción de alquitrán y se obtiene una lechada. La misma se dota de un disolvente como un ácido graso C<sub>5-20</sub> o una cetona alifática C<sub>3-5</sub> a una temperatura de 0-60 °C, de modo que se precipita un polímero aromático policíclico, que contiene el paso previo de mesofase, sobre la superficie del carbono de grafito. A continuación se retira el disolvente y se lava el producto para obtener una mezcla polimérica aromática policíclica. Finalmente se efectúa un tratamiento térmico en una atmósfera de gas

inerte a 350-520 °C.

El documento EP 0 308 824 A1 describe un procedimiento para la granulación de un polvo de carbono mediante secado por pulverización de una lechada que contiene el polvo de carbono, un agente aglutinante y un agente humectante. De esta manera debe mezclarse el polvo de carbono en un estado que permite su intrusión en moldes estrechos o complicados. El polvo de carbono puede ser un polvo de autosinteración, tal como brea. Puede usarse, dado el caso, adicionalmente, un polvo rico en grafito. Las partículas se dispersan en agua en presencia de un agente aglutinante y un agente humectante. Se aspira a una concentración alta del cuerpo de carbono. Deben usarse 10-200 partes en peso de polvo sobre 100 partes en peso de agua. Con un agente humectante adecuado deben ser posibles también 300 partes en peso de polvo sobre 100 partes en peso de agua.

El documento JP 01 103910 A1 describe la preparación de una lechada mediante la dispersión de un polvo de carbono de autosinteración y al menos de otro cuerpo de carbono tal como grafito, de un agente aglutinante y de un tensioactivo no iónico como agente humectante en agua. Esta lechada se seca por pulverización, obteniéndose un carbono con un tamaño de partícula medio de 50-500 µm,

- dispersándose un polvo de carbono sinterizable en agua con la adición de al menos un aglutinante y de al menos un licuador, ajustándose la proporción de carbono de la dispersión a al menos el 50 % en peso, referido a la masa de la dispersión, y el potencial zeta de la dispersión a al menos -50 mV
- sometiéndose la dispersión a una homogeneización mediante la molienda en mojado continua con un tiempo de permanencia en el molino de menos de 3 minutos, preferentemente de menos de 2 minutos.

Se describe, además, la sustancia sólida en forma de un granulado obtenida mediante secado por pulverización.

Durante el secado por pulverización se efectúa a consecuencia de un procedimiento de secado rápido de gotitas atomizadas de la dispersión una aglomeración de las partículas primarios hasta dar partículas secundarias esencialmente más grandes susceptibles de corrimiento. Las partículas de sólidos obtenidos tras el secado por pulverización poseen un ángulo de talud de 18° a 23°, preferentemente de 18,5° a 22,5°, medido en cumplimiento de la norma DIN 53468. El material no granulado presenta un ángulo de talud de 41°. El valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de grano del producto granulado por pulverización se determinó con un espectrómetro de difracción por láser de la empresa Malvern (Mastersizer 2000) y asciende a de 60 a 100 µm. Esto significa que el 50 % en peso de las partículas de carbono tienen tras el secado por pulverización un diámetro de 60 a 100 µm. A este respecto, se trata del tamaño de partículas secundarias.

Finalmente se describe el uso de las partículas de carbono secados por pulverización para la producción de cerámica de carbono y de grafito.

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento que puede ejecutarse de manera continua, en el que

- se dispersa un polvo de carbono (semicoque) sinterizable en agua con la adición de al menos un aglutinante y al menos de un licuador, ajustándose la proporción de carbono de la dispersión a al menos el 50 % en peso, referido a la masa de la dispersión, y el potencial zeta de la dispersión a menos de -50 mV,
- la dispersión se somete a una homogeneización mediante molienda en mojado continua con un tiempo de permanencia en el molino de menos de 3 minutos, preferentemente de menos de 2 minutos y
- la suspensión homogénea se seca por pulverización.

El objeto de la invención es, además, la dispersión (barbotina), que contiene al menos el 50 % en peso de polvo de semicoque, del 0,5 al 2 % en peso de aglutinante y del 0,5 al 5 % en peso de licuador, refiriéndose los porcentajes en peso de la proporción de aglutinantes y de licuadores a la masa de la sustancia sólida de la dispersión, y pudiendo obtenerse dispersándose un polvo de carbono (semicoque) sinterizable en agua con la adición del aglutinante y de al menos un licuador y ajustándose la proporción de carbono de la dispersión a al menos el 50 % en peso, referido a la masa de la dispersión, y el potencial zeta de la dispersión a menos de -50 mV y sometiéndose la dispersión a una homogeneización y estabilización mediante molienda en mojado continua con un tiempo de permanencia en el molino de menos de 3 minutos.

El objeto de la invención es, además, la sustancia sólida, en forma de un granulado, obtenida mediante secado por pulverización.

Durante el secado por pulverización se efectúa a consecuencia de un procedimiento de secado rápido de gotitas atomizadas de la dispersión una aglomeración de las partículas primarios hasta dar partículas secundarias esencialmente más grandes susceptibles de corrimiento. Las partículas de sólidos obtenidos tras el secado por pulverización poseen un ángulo de talud de 18° a 23°, preferentemente de 18,5° a 22,5°, medido en cumplimiento de la norma DIN 53468. El material no granulado presenta un ángulo de talud de 41°. El valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de grano del producto granulado por pulverización se determinó con un espectrómetro de difracción por láser de la empresa Malvern (Mastersizer 2000) y asciende a de 60 a 100 µm. Esto significa que el 50 % en peso de

las partículas de carbono tienen tras el secado por pulverización un diámetro de 60 a 100  $\mu\text{m}$ . A este respecto, se trata del tamaño de partículas secundarias.

5 Finalmente, el objetivo de la invención es el uso de las partículas de carbono secados por pulverización para la producción de cerámica de carbono y de grafito.

10 Mediante el procedimiento combinado de dispersión en mojado continua con cortos tiempos de permanencia en el molino y granulación por pulverización se mejora en su manejabilidad un polvo de semicoque sinterizable, por ejemplo el polvo CARBOSINT® de acuerdo con el documento EP 0 552 422 B1. Se obtienen gránulos casi idealmente redondos, sin errores (Figura 2). Si se lleva a cabo la granulación por pulverización sin una previa dispersión en mojado, se produce una intensa sedimentación de la sustancia sólida en el recipiente receptor del secado por pulverización a pesar de la adición de aditivos y obstrucciones de la boquilla pulverizadora. También las resistencias a rotura por flexión de cuerpos de ensayo obtenidos de acuerdo con la invención son claramente mayores que las del documento US 4 985 184 con 65 MPa.

15 **Descripción de las formas de realización preferentes de la invención**

La Figura 1 muestra la dependencia del potencial zeta de las partículas de semicoque con respecto al valor de pH de la suspensión.

20 La Figura 2 muestra una toma de microscopía electrónica de barrido de un semicoque tratado de acuerdo con la invención.

La Figura 3 muestra una toma de microscopía electrónica de barrido de CARBOSINT®.

La Figura 4 muestra la densidad aparente a granel/de masa apisonada del producto de acuerdo con la invención como función del contenido de sólidos.

25 La Figura 5 muestra la densidad aparente a granel/de masa apisonada como función de la cantidad transportada por la torre de pulverización en un contenido de sólidos de la barbotina del 55,8 % m/m.

La Figura 6 muestra la densidad de cuerpos prensados en función del contenido de sólidos de la barbotina.

30 La Figura 7 muestra la densidad de cuerpos prensados sinterizados en función del contenido de sólidos de la barbotina.

La Figura 8 muestra la densidad en función de la cantidad transportada en el secado por pulverización en el caso de capacidad de evaporación y composición de barbotina definida.

35 La Figura 9 muestra la densidad de un cuerpo comprimido calcinado a una temperatura de hasta 1.100 °C en función de la cantidad transportada en el secado por pulverización.

El material de partida para el procedimiento de acuerdo con la invención son polvos de carbono (semicoques) sinterizables. La preparación de un polvo de semicoque de este tipo está descrita en el documento EP 0 552 422 B1, a cuya divulgación se hace referencia para los fines de esta invención. Un polvo de carbono de este tipo se prepara mediante la destilación de un material bituminoso, tal como alquitranes o breas de origen de piedra de alquitrán de hulla o de origen de aceite mineral aromático, a una presión de hasta 5 mbar y una temperatura final de al menos 400 °C, molienda en seco del residuo de destilación al tamaño de partícula deseado y oxidación del residuo de destilación molido a temperaturas por debajo de la temperatura de la cocción incipiente del polvo, hasta que ya no se funde tampoco el núcleo de las partículas individuales.

40 El polvo de semicoque sinterizable se dispersa en agua (barbotina). La proporción del polvo de semicoque en la dispersión se ajusta a preferentemente del 55 al 59 % en peso, referido a la masa de la dispersión. La altura de la proporción de sólidos en la dispersión dependerá de la capacidad de procesamiento adicional mediante secado por pulverización. Si la concentración de sólidos es demasiado alta, no es posible ningún secado por pulverización estable. En general se ajusta la proporción, no obstante, a una medida tal que la dispersión obtenida puede procesarse adicionalmente mediante secado por pulverización.

45 Como aditivos para la dispersión pueden usarse licuadores y agentes aglutinantes. Como licuadores se usan preferentemente sustancias tensioactivas libres de metales alcalinos y alcalinotérreos tal como las sustancias comercialmente disponibles Dolapix® CA, Dolapix® ET 85, Trusan® 450, 470, 480 y 490 así como sulfonato de lignina y un polímero que puede prepararse con formaldehído polímero del ácido naftalenosulfónico (NSF). Es especialmente preferente frente a productos naturales NSF preparado de manera sintética con composiciones cambiantes debido a su distribución de peso molecular reproducible. La proporción del licuador, referido a la masa de la sustancia sólida, puede ascender a del 0,5 al 5 % en peso.

50 Los agentes aglutinantes adecuados comprenden polietilenglicoles con masas molares de 500 a 20.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 6.000 g/mol, así como polivinilalcoholes. Un polivinilalcohol adecuado es, por ejemplo, PVA 4-88. La proporción del agente aglutinante puede ascender, referido a la masa de la sustancia sólida, a del 0,5 al 2,5%, preferentemente a del 1 al 2 % en peso.

60 Para obtener la estabilidad deseada de la barbotina se ajusta el potencial zeta a menos de -45 mV, con preferencia a aproximadamente -50 mV. El valor de pH de la barbotina se ajusta a al menos 7, preferentemente de 8 a 12.

Para asegurar la estabilidad deseada de la barbotina puede molerse en mojado la dispersión de barbotina en una etapa posterior en un molino de bolas operado de manera continua en la circulación. A este respecto, se efectúa una desaglomerización de las partículas con una humectación simultánea de las partículas individuales mediante la fase acuosa. La desaglomerización puede favorecerse también mediante el tratamiento de la dispersión con ultrasonido.

5 De manera sorprendente, el tiempo de permanencia en el molino de bolas puede mantenerse muy corto. Esto impide un cambio esencial de la distribución del tamaño de grano. El molino actúa en gran medida como dispersante con un gran aporte de energía.

10 El secado por pulverización a continuación del procedimiento de molienda del dispersante es un procedimiento que puede ejecutarse de manera continua para el secado de soluciones, suspensiones, masas pastosas. Por medio de una boquilla (operada mediante presión de líquido o aire a presión o gas inerte) o discos pulverizadores rotatorios (4.000-50.000 U/min) se atomiza el producto que va a secarse en una corriente de aire caliente (temperaturas en función del aparato hasta 300 °C) hasta dar gotitas, secándose durante su caída por la torre de pulverización hasta dar un granulado fino con forma esférica. El aire caliente puede fluir en función del tipo constructivo o fin de uso en la corriente continua o en la contracorriente hacia el chorro de pulverización. El producto seco resultante se separa generalmente de la corriente de aire por un separador ciclónico y puede extraerse ahí. Las partículas obtenidas mediante el secado/granulación por pulverización son susceptibles de corrimiento y poseen una distribución de tamaño d<sub>50</sub> de 60 a 100 µm.

20 La densidad aparente a granel del granulado por pulverización obtenido de acuerdo con la invención asciende a de 0,5 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>; la densidad de masa apisonada asciende a aproximadamente 0,6 g/cm<sup>3</sup>.

25 Los siguientes ejemplos sirven para la explicación adicional de la invención.

### Ejemplos

#### Ejemplo 1 - Preparación del polvo de semicoque sinterizable

30 Una brea de alquitrán de hulla con un punto de reblandecimiento (Mettler) de 50 °C, un contenido de fracción insoluble en quinolina (QI) de acuerdo con la norma DIN 51921 de 13,2 % en peso y un contenido de fracción insoluble en tolueno (TI) de acuerdo con la norma DIN 51906 de 32,7 % en peso se destila en un vaporizador agitador de burbujas a una presión de 1 mbar a 460 °C. El residuo de destilación tiene un punto de fusión (Tottoli) de 350 °C y contiene el 57,4 % en peso de QI, el 91,9 % en peso de TI y el 10,9 % en peso de componentes volátiles.

35 Se muele en seco en un molino vibratorio hasta dar un tamaño de grano medio de 30 µm. El polvo comienza a apelmazarse a aproximadamente 280 °C. Se selecciona una temperatura de oxidación de solo 180 °C para excluir con seguridad un apelmazamiento del polvo también a la reacción exotérmica esperada.

40 Una parte del residuo molido se oxida en presencia de aire a 180 °C y a este respecto en el intervalo de una hora se toma en cada caso una muestra. Las muestras se comprimen con 30 MPa hasta dar cuerpos de ensayo, que se calientan bajo gas inerte en un horno de cámara con un gradiente de temperatura de 1 K/min hasta 1.000 °C.

45 Tras un tiempo de oxidación de 10 horas ya no aparece ninguna distensión de la muestra. Por tanto, el tiempo de oxidación requerido asciende a 10 horas para hacer infusible el polvo hasta el núcleo de las partículas individuales. El resto del residuo molido se oxida, por tanto, a 180 °C durante 10 horas en aire. El polvo oxidado tiene un comienzo de reblandecimiento de 250 °C, un contenido de oxígeno del 2,9 % en peso y una anisotropía óptica de 15 % en vol.

50 Contiene el 70,9 % en peso de QI, el 94,5 % en peso de TI y el 0,1 % en peso de componentes volátiles.

#### Ejemplo 2 - Preparación de la dispersión de carbono (barbotina)

La composición de 18 muestras de ensayo se muestra en la tabla 4.

55 Para la preparación de la barbotina se disponen 3.000 g de CARBOSINT®, 2.375 g de agua desionizada, 60 g de NSF como licuador y 60 g de aglutinante (PEG 4000) en el reactor de agitación. La sustancia sólida con una distribución del tamaño de partícula d<sub>50</sub> de 8 a 9 µm se añade lentamente para conseguir una mezcla lo más uniforme posible. Después de un tiempo de dispersión de 1 h se ajusta el valor de pH con solución de amoníaco al 25 % a pH 10 y se homogeneiza otras 24 h. A continuación se efectúa una dispersión fina (homogeneización) en un molino de perlas del tipo Dyno\_Mill® KDL Pilot de la empresa Willy A. Bachofen (WAB) AG. Las bolas de molienda se componen de óxido de circonio estabilizado con Cer y tienen un diámetro de 1,2 a 1,7 mm. El molino se llena hasta un grado de llenado del 85 % con bolas de molienda. La velocidad periférica de los discos de agitación asciende a 10 m/s. La corriente volumétrica que va a bombearse por el molino por medio de una bomba de desplazamiento asciende a 700 mL/min. El tiempo de permanencia en el molino de perlas asciende a de 50 a 80 segundos. Después de atravesar el molino de perlas se bombea la suspensión en la torre de pulverización templada hasta temperatura de secado.

Ejemplo 3 - Secado por pulverización

5 La barbotina obtenida en el ejemplo 2 se seca por pulverización con una torre de pulverización operada en la corriente continua de la empresa Nubilosa del tipo LTC. En el caso de esta torre de pulverización se trata de una torre de pulverización técnica para una capacidad de evaporación del agua de como máximo 7,5 kg/h a una temperatura de aire de secado máxima de 350 °C. El recalentador de aire electrónico posee una potencia calorífica de 12 kW. La parte cilíndrica de la torre tiene 4 m de largo y tiene un diámetro de 800 mm. En el extremo superior de la torre de pulverización se introduce en el espacio de secado la dispersión acuosa que va a secarse a través de una boquilla binaria que mezcla en el exterior de un diámetro de 1,5 a 2 mm. Para la atomización se necesita un consumo de aire comprimido de aproximadamente 3 Nm<sup>3</sup>/h a una sobrepresión comprimida de 3 bar. En el extremo inferior de la torre de secado se encuentran un ciclón y un filtro Jet para separar la proporción fina de la corriente de aire de secado. El producto se recoge en el punto más bajo del aparato. Se condujeron caudales de suspensión de 2 a 8 l/h a temperaturas de gas de secado de 180 a 275 °C.

10

15 Las condiciones de la granulación por pulverización para 18 ejecuciones de ensayo se muestran en la tabla 5.

Ejemplo 4 - Investigación de la densidad aparente a granel y de masa apisonada

20 Se determinaron la densidad aparente a granel según la norma DIN 51705 y la densidad de masa apisonada (densidad de masa apisonada) según la norma DIN 51916. La densidad aparente a granel y la densidad de masa apisonada que pueden conseguirse aumentan con un contenido de sólidos creciente (Figura 4) y pasan por un máximo con una cantidad transportada creciente (Figura 5) por la torre de pulverización. Las densidades aparentes a granel determinadas ascienden a de 0,5 a 0,6 g/cm<sup>3</sup>. En el caso de la densidad de masa apisonada según la norma DIN 51916 se alcanzan valores de como máximo 0,61 g/cm<sup>3</sup>.

25

30 Las investigaciones, cuyos resultados están representados en las Figuras 4 y 5, muestran que descienden las densidades de los cuerpos de moldeo con un contenido de sólidos creciente o una cantidad transportada creciente por la torre de pulverización.

35 Dado que además de la capacidad de procesamiento en el prensado, donde se exige una alta densidad aparente a granel, las propiedades de los componentes también tienen que optimizarse, puede ser ventajoso ajustar el contenido de sólidos no en más del 58 % en peso y no en menos del 56 % en peso, en cada caso referido a la masa de la barbotina.

Ejemplo 5 - Densidad del cuerpo comprimido

40 En el procesamiento posterior del polvo (granulado por pulverización) en prensas se comprime el polvo hasta dar cuerpos de moldeo y a continuación se calcina. Son características decisivas de los cuerpos comprimidos o calcinados las densidades conseguidas después de la compresión o la calcinación y la resistencia a rotura por flexión según la marca. Se determinaron, por tanto, las densidades del cuerpo de moldeo comprimido o calcinado en función del contenido de sólidos y de la cantidad transportada. Los resultados se representan gráficamente en las Figuras 6, 7, 8 y 9.

45 Las resistencias a rotura por flexión se determinaron en cumplimiento de la norma DIN 51902. Se situaron después de la compresión de los cuerpos de muestra con una fuerza de compresión de 1100 bar a como máximo 200 MPa. Sin la granulación por pulverización se obtuvieron solo resistencias a rotura por flexión de 180 MPa.

50 En la tabla 3 se muestra una visión general sobre los valores de medición obtenidos.

Ejemplo 6 - Comparación de dispersión continua con dispersión de lote

55 La ventaja del procedimiento combinado con dispersión continua en un molino de perlas con < 1 min de tiempo de permanencia y posterior secado por pulverización frente a la dispersión por lotes de dos horas en un molino de tambor con granulación por pulverización igualmente posterior radica en los valores de materiales aún mejores de los productos obtenidos. Las mayores densidades aparentes a granel y de masa apisonada conducen a que los granulados puedan procesarse adicionalmente de mejor manera, ya que presentan un mejor comportamiento de llenado de moldes como polvo con menor densidad aparente a granel. Esto se reconoce en las resistencias a rotura por flexión de las piezas prensadas tras la carbonización, que se aumentan igualmente. Los resultados de medición se muestran en la siguiente tabla 4. Además, la operación continua es más económica debido al mayor rendimiento espacial/horario. Además, la operación continua puede automatizarse de manera más sencilla.

Tabla 1

Dispersión		Continua	Lote
Densidad aparente a granel	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,532	0,520
Densidad de masa apisonada	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,593	0,576
Densidad después de la compresión, 800 bar	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,137	1,188
Densidad, después de la calcinación 1.100 °C	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,617	1,636
Resistencia a rotura por flexión	[MPa]	159	124

Ejemplo 7 - Comparación del licuador usado

5 Se investigó cómo repercute el licuador de NSF y sulfonato de lignina en las propiedades del producto. Mediante el uso de NSF como licuador pueden mejorarse aún los valores característicos obtenidos de granulado por pulverización y cuerpos de moldeo generados a partir del mismo frente al uso de sulfonato de lignina. Los resultados se muestran en la tabla 2.

10

Tabla 2

Licuador		Sulfonato de lignina	NSF
Densidad aparente a granel	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,527	0,528
Densidad de masa apisonada	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,599	0,595
Densidad, después de la compresión 800 bar	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,136	1,157
Densidad, después de la calcinación 1100 °C	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,615	1,698
Resistencia a rotura por flexión	[MPa]	158	169

Ejemplo 8 - Aglutinante

15 Se investigó la influencia del aglutinante en los productos obtenidos de acuerdo con la invención. Mediante la granulación por pulverización sin adición de aglutinantes pueden alcanzarse valores de materiales comparables de los productos al igual que con adición de aglutinantes. Los resultados se muestran en la siguiente tabla 3.

Tabla 3: Influencia del aglutinante en las propiedades del material

Fuerza de compresión			Con aglutinante	Sin aglutinante	Muestra inicial sin granulación
800 bar	ρ después de la compresión	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,161	1,162	1,178
	ρ después de la calcinación 1100 °C	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,693	1,697	1,629
	rotura por flexión	[MPa]	158	186	162
	SEW	[μO/m]	39,11	37,35	44,23
900 bar	ρ después de la compresión	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,197	1,194	1,210
	ρ después de la calcinación 1100 °C	[g/cm <sup>3</sup> ]	1,716	1,715	1,667
	Rotura por flexión	[MPa]	166	160	173
	SEW	[μO/m]	36,98	36,94	40,73
	Densidad aparente a granel	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,531	0,498	0,400
	Densidad de masa apisonada	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,592	0,563	0,565

20 Ejemplo 9 - Ángulo de talud

El ángulo de talud se determinó en cumplimiento de la norma DIN 53468. Para la determinación se vertieron 60 g de material de ensayo desde una tolva  $D_{\text{arriba}} = 140$  mm y  $D_{\text{abajo}} = 10$  mm, altura = 140 mm y se midió el cono que se forma, representando D el diámetro.

25

Se da como resultado un ángulo de talud del material granulado por pulverización de 18,9 a 22,1° y del material de partida CARBOSINT® de aproximadamente 41°.

Ejemplo 10 - Distribución del tamaño de grano

Se midieron los tamaños de grano por medio de espectrometría de difracción por láser y se determinó el valor  $d_{50}$  de la distribución de tamaño de grano. Los resultados se representan a continuación.

5

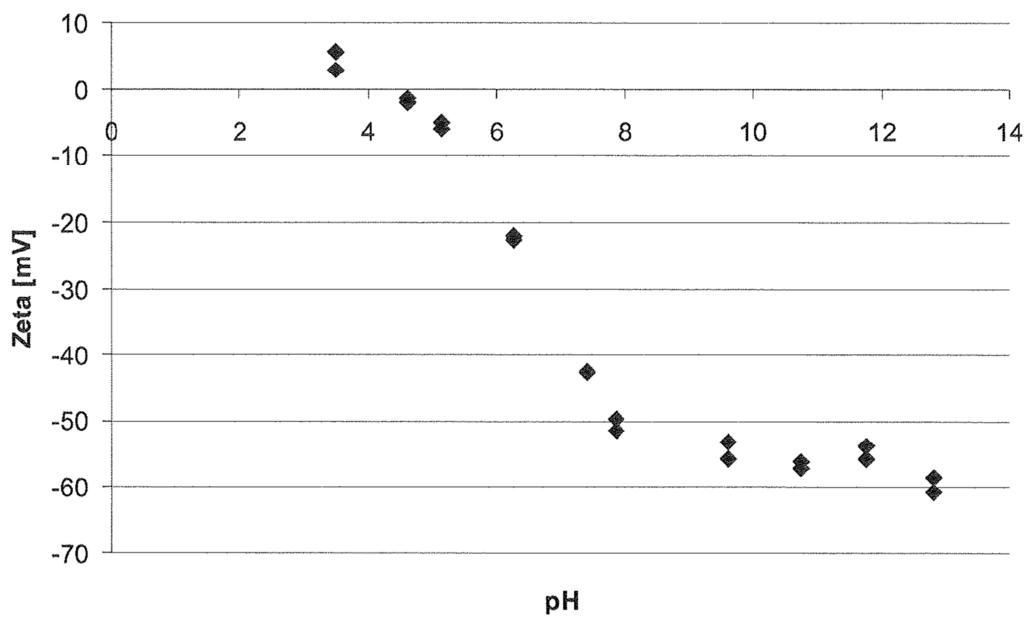
Material de partida CARBOSINT®:  $d_{50} = 7-8 \mu\text{m}$

Granulado CARBOSINT®:  $d_{50} = 60-100 \mu\text{m}$

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento que puede ejecutarse de manera continua para la preparación de un polvo de semicoque con altas densidad aparente a granel y fluidez, **caracterizado por que** se dispersa en agua un polvo de carbono (semicoque) sinterizable con la adición de al menos un aglutinante y de al menos un licuador, ajustándose la proporción de carbono de la dispersión a al menos el 50 % en peso, referido a la masa de la dispersión, y el potencial zeta de la dispersión a menos de -50 mV, sometiéndose la dispersión a una homogeneización y estabilización mediante la molienda en mojado continua con un tiempo de permanencia en el molino de menos de 3 minutos y secándose por pulverización la dispersión homogénea.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** se usa como licuador un polímero, preparado con formaldehído, del ácido naftalenosulfónico y como aglutinante PEG 2000 a 12 000.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la molienda en mojado se lleva a cabo de manera continua en un molino de bolas.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el valor de pH de la dispersión se ajusta a al menos 7.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** el polvo de semicoque obtenido mediante secado por pulverización presenta una densidad aparente a granel según la norma DIN 51705 de al menos 0,52 g/cm<sup>3</sup> y una densidad de masa apisonada según la norma DIN 51916 de al menos 0,59 g/cm<sup>3</sup>.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el polvo de semicoque obtenido mediante secado por pulverización presenta un tamaño de partícula  $d_{50}$  de 60 a 100  $\mu\text{m}$ .
7. Dispersión acuosa, que contiene al menos el 50 % en peso de polvo de semicoque, del 0,5 al 2 % en peso de aglutinantes y del 0,5 al 5 % en peso de licuadores, refiriéndose las indicaciones de porcentaje en peso de la proporción de aglutinantes y de licuadores a la masa de la sustancia sólida de la dispersión, dispersándose en agua un polvo de carbono (semicoque) sinterizable con la adición del aglutinante y al menos de un licuador y ajustándose la proporción de carbono de la dispersión a al menos el 50 % en peso, referido a la masa de la dispersión, y el potencial zeta de la dispersión a menos de -50 mV y sometiéndose la dispersión a una homogeneización y estabilización mediante la molienda en mojado continua con un tiempo de permanencia en el molino de menos de 3 minutos.

FIG. 1



Potencial zeta de CARBOSINT<sup>®</sup>, licuado con el 1 % [m/m] de sulfonato de lignina

FIG. 2

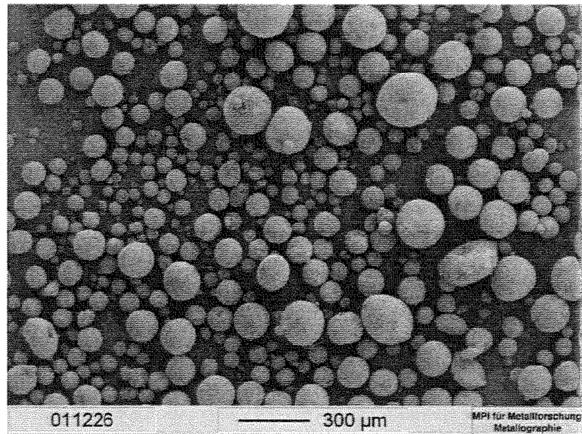


Fig. 3

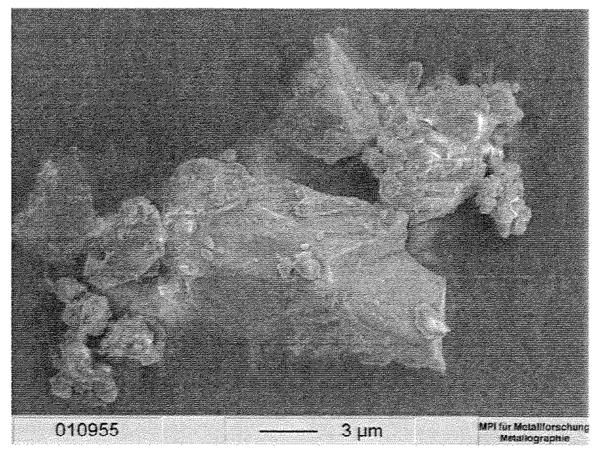
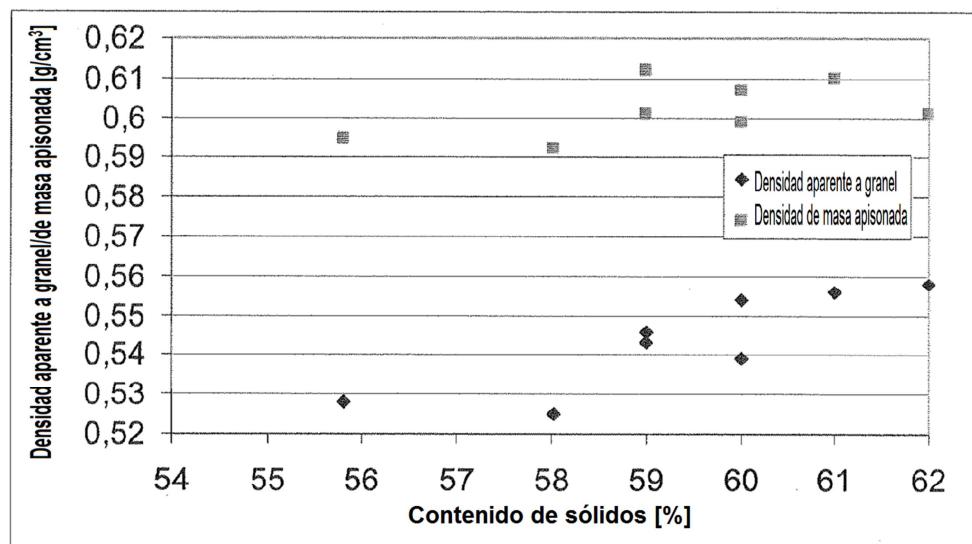
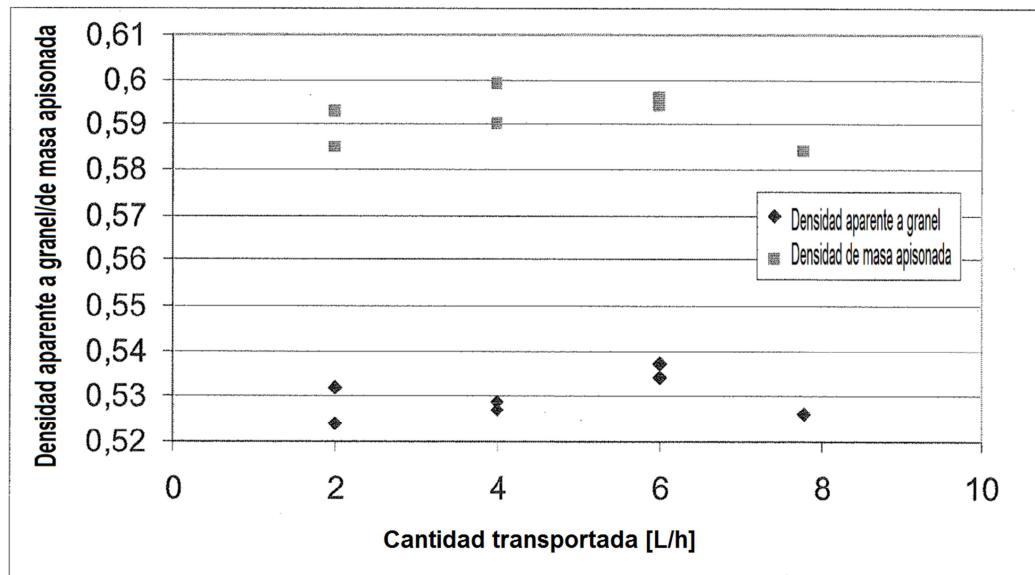


Fig. 4



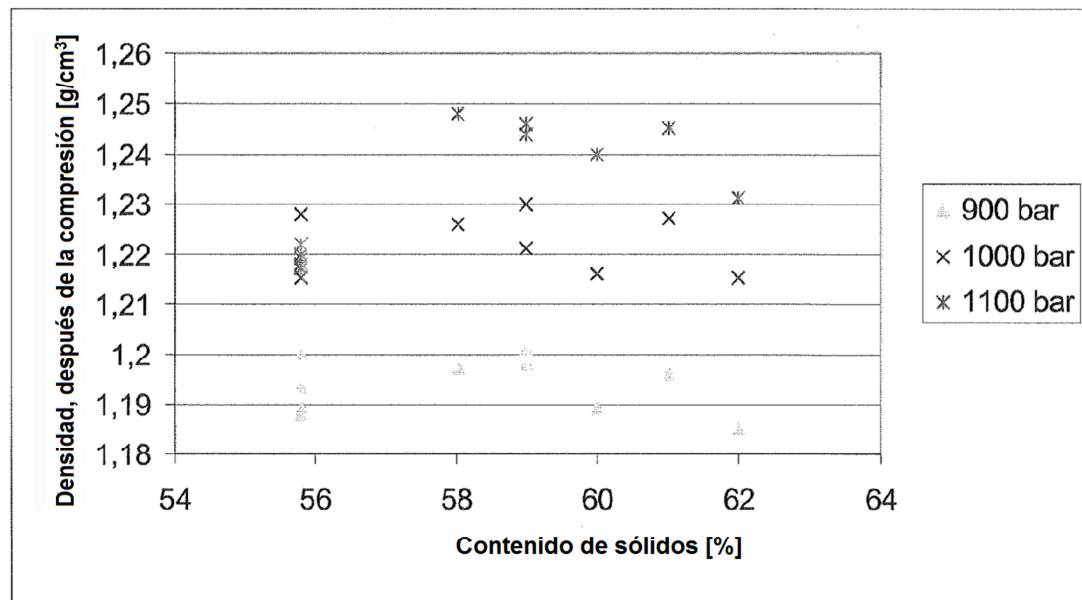
Densidad aparente a granel/de masa apisonada como función del contenido de sólidos

Fig. 5



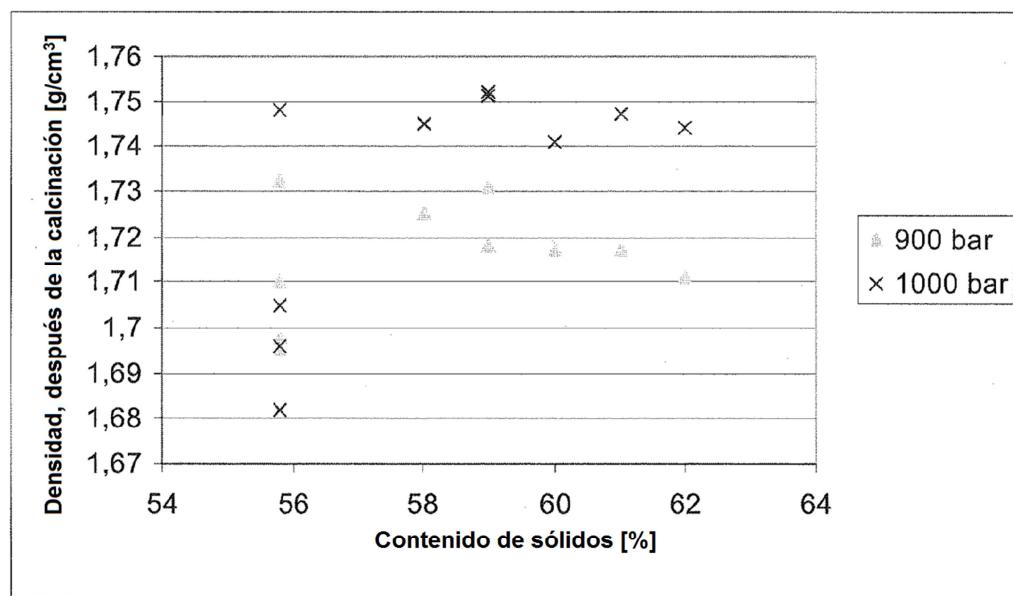
Densidad aparente a granel/de masa apisonada como función de la cantidad transportada por la torre de pulverización a un contenido de sólidos de la barbotina del 55,8 % m/m

Fig. 6



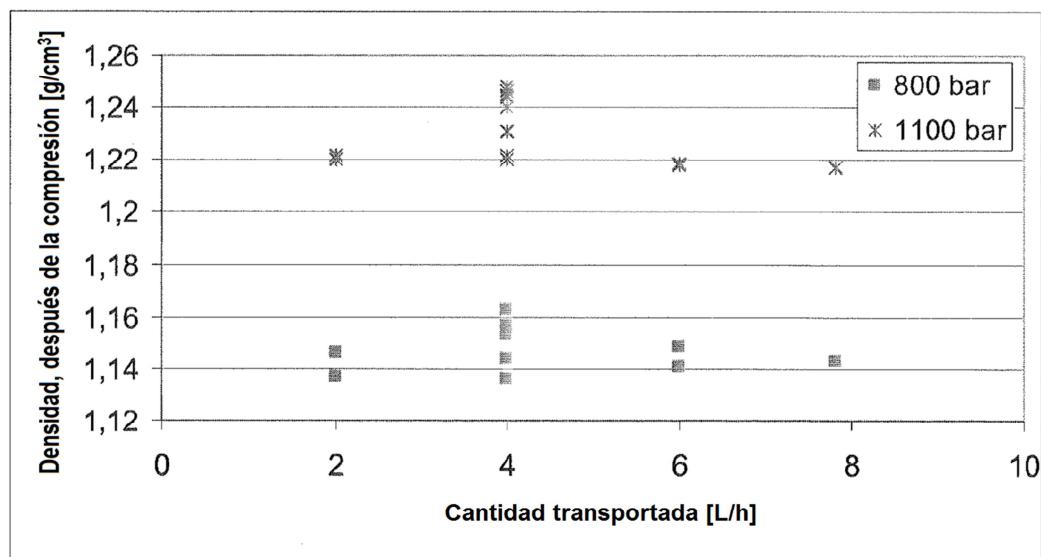
Densidad, después de la compresión como función del contenido de sólidos

Fig. 7



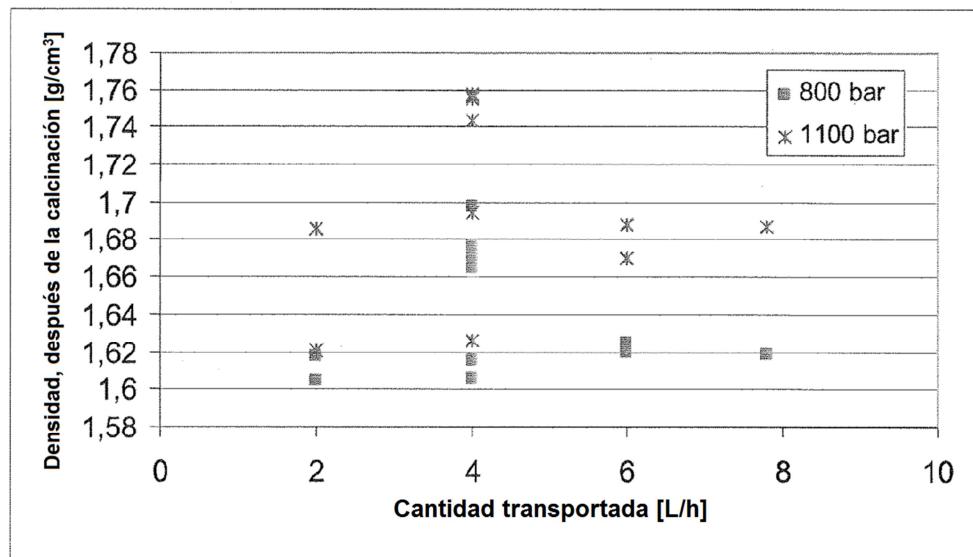
Densidad, después de la calcinación como función del contenido de sólidos

Fig. 8



Densidad, después de la compresión como función de la cantidad transportada

Fig. 9



Densidad, después de la calcinación hasta 1100 °C como función de la cantidad transportada por la torre de pulverización

Tabla 4

Número de ensayo	CARBOSINT [g]	Agua [g]	Nombre	Licuador [g]	Aglutinante [g]	% en peso de sólidos	% en peso de licuadores	% en peso de aglutinantes
1	3000	2375	NSF	60	60	55,81	2,00	2,00
2	3000	2375	NSF	60	0	55,81	2,00	0,00
3	3000	2375	NSF	60	30	55,81	2,00	1,00
4	3000	2375	NSF	60	45	55,81	2,00	1,50
5	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
6	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
7	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
8	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
9	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
10	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
11	3000	2375	Ligninsulfonat	60	60	55,81	2,00	2,00
12	3000	2170	NSF	60	30	58,03	2,00	1,00
13	3000	2085	NSF	60	30	59,00	2,00	1,00
14	3000	2085	NSF	60	30	59,00	2,00	1,00
15	3000	2000	NSF	60	30	60,00	2,00	1,00
16	3000	2000	NSF	60	30	60,00	2,00	1,00
17	3000	1918	NSF	60	30	61,00	2,00	1,00
18	3000	1839	NSF	60	30	62,00	2,00	1,00

Tabla 5

Número de ensayo	Diámetro de boquilla [mm]	Caudal [l/h]	Presión del aire [bar]	Temperatura de entrada [°C]	Temperatura de salida [°C]	Caudal de aire [m³/h]	Densidad aparente a granel [g/cm³]	Densidad de masa apisonada [g/cm³]
1	1,5	4	1,5	245	115	80	0,528	0,595
2	1,5	4	1,5	245	115	80	0,522	0,593
3	1,5	4	1,5	235	115	80	0,513	0,583
4	1,5	4	1,5	235	115	80	0,512	0,584
5	1,5	4	1,5	230	125	80	0,527	0,599
6	1,5	2	1,5	185	122	80	0,532	0,593
7	1,5	6	1,5	275	125	80	0,534	0,596
8	1,5	7,8	1,5	220	115	80	0,526	0,584
9	2	2	1,5	180	125	80	0,524	0,585
10	2	4	1,5	240	125	80	0,529	0,590
11	2	6	1,5	270	120	80	0,537	0,594
12	2	4	1,4	210	110	80	0,525	0,592
13	2	4	1,5	210	118	80	0,543	0,601
14	2	4	1,5	210	116	80	0,546	0,612
15	2	4	1,5	210	115	80	0,539	0,599
16	2	4	1,5	210	115	80	0,554	0,607
17	2	4	1,5	210	115	80	0,556	0,610
18	2	4	1,5	210	115	80	0,558	0,601

Tabla 6

Número de ensayo	Densidad, después de la compresión 700 bar	Densidad, después de la compresión 800 bar	Densidad, después de la compresión 1000 bar	Densidad, después de la compresión 1100 bar	Densidad, después de la calcinación 700 bar	Densidad, después de la calcinación 800 bar	Densidad, después de la calcinación 900 bar	Densidad, después de la calcinación 1000 bar	Densidad, después de la calcinación 1100 bar	Rotura por flexión 700 bar	Rotura por flexión 800 bar	Rotura por flexión 900 bar	Rotura por flexión 1000 bar	Rotura por flexión 1100 bar
1	1,116	1,157	1,188	1,219	1,657	1,698	1,732	1,748	150	169	195	190		
2	1,112	1,153	1,189	1,215	1,624	1,664	1,698	1,696		114	120	163	151	
3	1,113	1,116	1,193	1,217	1,649	1,676	1,71	1,705		176	174	168	129	
4	1,132	1,163	1,2	1,228	1,648	1,671	1,695	1,682		136	163	191	163	
5		1,136		1,22		1,615			1,694		158		203	
6		1,137		1,222		1,617			1,686		159		178	
7		1,141		1,219		1,62			1,688		157		173	
8		1,143		1,217		1,618			1,687		169		199	
9		1,146		1,22		1,605			1,621		139		128	
10		1,144		1,222		1,606			1,626		161		119	
11		1,148		1,218		1,625			1,67		141		145	
12			1,197	1,226	1,248		1,725	1,745	1,755		176		160	
13			1,198	1,221	1,244		1,718	1,751	1,758		162	168		
14			1,201	1,23	1,246		1,731	1,752	1,744		171	166	152	
15														
16			1,189	1,216	1,24		1,717	1,741	1,744		152	177	156	
17			1,196	1,227	1,245		1,717	1,747	1,744		160	158	158	
18			1,185	1,215	1,231		1,711	1,744	1,757		145	176	118	