

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 295**

51 Int. Cl.:

C01B 32/20 (2007.01)

C01B 32/215 (2007.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2009 PCT/EP2009/064161**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.05.2010 WO10049428**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2009 E 09740340 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2373580**

54 Título: **Proceso de producción y tratamiento de polvos de grafito**

30 Prioridad:

27.10.2008 EP 08167673

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

02.10.2018

73 Titular/es:

**IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND
S.A. (100.0%)
Strada Industriale
6743 Bodio, CH**

72 Inventor/es:

**ROTA, FABIO;
ROSSETTI, EDO;
CATTANEO, DAVIDE y
SPAHR, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

TEMIÑO CENICEROS, Ignacio

ES 2 684 295 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

Proceso de producción y tratamiento de polvos de grafito

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un aparato de tratamiento térmico y a nuevos métodos de producción y tratamiento de material de carbono, en particular, polvos de grafito, empleado como aditivo en polímeros, baterías u otras aplicaciones.

10

Antecedentes de la invención

En los últimos años, la demanda de nuevos materiales de grafito con un mayor rendimiento en muchos ámbitos ha ido generando la necesidad de nuevas tecnologías de producción. Dos factores importantes en este sentido son la flexibilidad y la productividad. En particular, el desarrollo del grafito para los ánodos de las baterías de Li-ión ha sido foco de una mayor atención en este ámbito.

15

La tecnología de Acheson (patente de EE.UU. n.º 933.944), desarrollada a principios del siglo XX describe un proceso para el tratamiento térmico de materiales carbonosos mediante calentamiento resistivo. El proceso basado en la grafitización del coque en presencia de un aglutinante, sin embargo, muestra sus límites. El carbón grafitizado (grafito) debe ser molido. El grafito producido se caracteriza por una superficie bastante activa como resultado de la molienda recién realizada.

20

Básicamente, todos los procesos de grafitización basados en Acheson adolecen de una alta inversión y la manipulación costosa de este proceso por lotes. Además, se sabe que la producción de un producto homogéneo requiere una atención especial cuando se separa la cubierta exterior compuesta, en gran medida, de carburo de silicio como se describe en la patente de Acheson.

25

El tratamiento térmico de material carbonoso en un horno de Acheson, como se ilustra en la Figura 1 se produce mediante dos mecanismos diferentes: 1) calentamiento resistivo (el efecto de Joule o calentamiento directo) y 2) conducción térmica (calentamiento indirecto). La carga de un horno de Acheson normalmente consiste en un material carbonoso que se va a tratar, de modo que el material carbonoso se coloca alrededor de un núcleo de grafito (que consiste en varillas o barras sólidas), en el que el núcleo se alinea entre los electrodos que suministran energía eléctrica (véase la Figura 2). El núcleo permite el flujo de corriente eléctrica entre los electrodos, mediante lo que el material del núcleo sólido se calienta por calentamiento resistivo. El proceso de grafitización comienza en el área de la superficie de contacto entre el núcleo y el material carbonoso que rodea el núcleo, y se induce por calentamiento indirecto del material carbonoso mediante conducción térmica desde el núcleo caliente. La resistividad óhmica del material carbonoso alrededor del núcleo disminuye con la grafitización progresiva y, por consiguiente, el calentamiento del área de contacto se vuelve cada vez más un resultado del calentamiento directo. En resumen, la grafitización del material carbonoso avanza en una dirección radial desde el núcleo a la superficie externa de la carga carbonosa del horno. Se puede deducir fácilmente de la descripción anterior que el grado de calentamiento directo e indirecto no es uniforme en el radio del horno, pero las partes proximales del material carbonoso se someten a un calentamiento más directo que las partes distales. La diferencia de calor aplicada a las diferentes partes de la carga de material carbonoso en el diámetro del horno se ve agravada por el efecto de enfriamiento de la atmósfera en la parte exterior del horno, produciendo un gradiente de grafitización en el diámetro del horno y, por lo tanto, una falta de homogeneidad del producto resultante.

30

35

40

45

Por otro lado, el proceso de grafitización de Acheson tiene muchas ventajas. Por ejemplo, el equipo es robusto, y rara vez sufre un mal funcionamiento. Por lo tanto, el proceso de Acheson se sigue empleando comúnmente en la preparación de material gráfico. Sin embargo, existe la necesidad en la técnica de procesos de preparación mejorados para materiales gráficos, que combinen las ventajas de los equipos bien conocidos con una naturaleza más homogénea del producto obtenido.

50

El documento CN 1 834 205 A informa sobre un protocolo de grafitización en el que el núcleo de calentamiento está compuesto normalmente por varias barras de un núcleo de calentamiento conductor, formado por un número de piezas de 1,8 metros de material de carbono conductor sólido. Las desventajas de este método son que, por la necesidad de usar y de disponer una serie de piezas grandes de un material de carbono sólido para formar el núcleo de calentamiento, el proceso se hace pesado, y las configuraciones son bastante limitadas. Por consiguiente, este protocolo se limita a una selección bastante pequeña de productos.

55

60

La patente de EE.UU. n.º 7.008.526 cubre la grafitización de precursores carbonosos previamente molidos. Dado que esta aplicación se restringe solo a precursores carbonosos previamente molidos, la utilidad del proceso descrito en la misma es, por tanto, bastante limitada. Además, en lugar de un horno de Acheson, un horno de mufla es la fuente de calor para esta aplicación y, por lo tanto, el calentamiento solo puede producirse a través de la conducción térmica (calentamiento indirecto).

65

El documento GB 2 185 559 A describe un proceso para grafitizar de manera continua cuerpos de carbono por resistencia eléctrica. El proceso descrito en el presente documento es, por lo tanto, fundamentalmente diferente de los procesos de tipo Acheson en los que el material carbonoso que se va a tratar se carga en el horno de una vez y luego, una vez finalizado el tratamiento, se retira del horno. El documento SU 1 765 115 A1 describe un método adicional para tratar térmicamente el material carbonoso, en el que el horno incorpora una "rejilla" de material dieléctrico sólido para transportar el calor necesario para el proceso de tratamiento. Por lo tanto, las posibles configuraciones del proceso son bastante limitadas debido a la sofisticada configuración de los elementos conductores. El documento GB 796236 A se refiere a lograr un calentamiento más uniforme de materiales en partículas no conductores tales como óxidos metálicos o sílice dentro de un reactor de tipo Acheson para reducir los óxidos y producir metal/carburos de silicio. La solución requiere un número de barras de grafito sólidas que representen una parte del elemento de calentamiento. La patente de EE.UU. n.º 6.783.747 describe el uso de recipientes cuyas paredes están hechas de grafito que se llena con el material que se va a someter a grafitización. La corriente eléctrica suministrada por los electrodos fluye a través de las paredes del recipiente, que, a su vez, se calienta por el efecto de Joule. El calor generado de este modo se transmite sustancialmente por conducción térmica al polvo que se va a tratar dentro de la caja. Esta técnica tiene una serie de inconvenientes:

- se tienen que usar cajas costosas;
- alto desgaste de las cajas por erosión debido a la generación de gases agresivos en los recipientes;
- costes de manejo lento y costoso para llenar, posicionar y vaciar las cajas.

Teniendo en cuenta el estado de la técnica, sigue existiendo la necesidad de un proceso mejorado en el que el producto carbonoso tratado con calor deseado pueda prepararse eficaz y convenientemente en un horno de tipo Acheson.

Sumario de la invención

Los inventores han desarrollado un proceso de preparación o tratamiento de material carbonoso (por ejemplo, polvo de grafito) en el que el núcleo sólido de grafito en el horno de tipo Acheson (que normalmente consistía en varillas o barras en la técnica anterior) se ha sustituido con una material gráfitico en forma de partículas. En la medida en que el material gráfitico sirve para producir el calentamiento resistivo deseado en virtud del efecto de Joule observado cuando la corriente eléctrica fluye a través del material, también puede denominarse "carga funcional". Además, dado que el uso de recipientes de grafito que recubren el material carbonoso que se va a tratar ya no es necesario, el nuevo proceso de la presente invención es, por consiguiente, tanto más eficiente como más seguro que la técnica anterior.

El uso de una "carga funcional" en forma de partículas (en polvo o material granuloso) proporcionado por la presente invención permite una mayor flexibilidad en la elección de los parámetros del proceso, facilita el control sobre el grado de calentamiento directo e indirecto y se puede usar en numerosas configuraciones que ahora se describirán con mayor detalle a continuación para ilustrar la invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona procesos de tratamiento térmico de material carbonoso en un reactor que comprende electrodos situados en ambos extremos del reactor, caracterizado porque, además del material carbonoso que se va a tratar, se añade al reactor una carga funcional que consiste esencialmente en el material gráfitico en forma de partículas para permitir que la corriente eléctrica fluya a través de la carga, con la condición de que, cuando el material carbonoso que se va a tratar sea material gráfitico, no es necesario añadir ninguna carga funcional al material gráfitico que se vaya a tratar.

Por lo general, el material gráfitico de la carga funcional tiene un tamaño medio de partícula que varía de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm , preferentemente de aproximadamente 10 μm a aproximadamente 1 mm. La carga funcional de la presente invención se compone principalmente de material gráfitico conductor, pero también puede contener algunos aditivos comúnmente empleados en procesos de grafitización o tratamiento con grafito.

El material carbonoso obtenido a partir de los procesos de la invención normalmente se caracteriza por un aumento de la homogeneidad en comparación con el material obtenido con los procesos convencionales. Además, los procesos de la presente invención ofrecen una manera conveniente de ajustar las propiedades del material obtenido en virtud del control del grado de calentamiento directo e indirecto del material carbonoso durante el tratamiento térmico. Esto último se logra organizando apropiadamente el material que se va a tratar y la carga funcional dentro del reactor, como se explicará con más detalle a continuación. Mediante la posibilidad de "ajustar" la disposición de la carga funcional y del material que se va a tratar, básicamente se puede lograr cualquier grado de calentamiento directo a indirecto, dependiendo de las propiedades deseadas del producto obtenido.

Por lo tanto, es también muy evidente que el nuevo proceso proporcionado por la presente invención permite conseguir un calentamiento más uniforme en el reactor.

En algunas realizaciones, el material carbonoso es un material que se va a grafitizar mediante el proceso de la

invención. En otras realizaciones, el material carbonoso es un material grafitico para ser tratado térmicamente y/o purificado mediante el proceso de la invención. Preferentemente, el material carbonoso que se va a procesar y/o la carga funcional serán esencialmente de tamaño de partícula homogéneo, es decir, con una distribución de tamaño de partícula limitada. Esto último es claramente ventajoso para separar el material tratado de la carga funcional presente en el reactor.

Los procesos de la presente invención normalmente se llevan a cabo a temperaturas de aproximadamente 2000 °C hasta 3500 °C. Preferentemente, la temperatura de grafitización en un proceso de tipo Acheson es más de aproximadamente 2500 °C.

Además de la carga funcional y del material carbonoso que se va a tratar, los procesos pueden emplear otro material carbonoso como un material aislante a granel, es decir, que tiene una baja conductividad eléctrica. Una vez más, dicho material de aislamiento a granel está normalmente en forma de partículas y, preferentemente, de tamaño de partícula esencialmente homogéneo.

En ciertas realizaciones, el control del grado de calentamiento directo e indirecto se consigue mediante la carga del material carbonoso en el horno de tipo Acheson, en forma de una mezcla que consiste en:

- a) el material carbonoso que se va a tratar; y
- b) la carga funcional que consiste en material grafitico en forma de partículas que permite que la corriente eléctrica fluya a través de la carga.

En algunas realizaciones, la mezcla de a) y b) se compone de la carga funcional en una cantidad que supera el umbral de percolación de la mezcla resultante. El umbral de percolación depende de las propiedades específicas de los dos materiales, y los expertos en la materia pueden determinarlo fácilmente. En la mayoría de los casos, será necesario un contenido del al menos 5 % de la carga funcional para obtener una conductividad suficiente de la mezcla. Como es evidente, para las realizaciones en las que el material carbonoso que se va a tratar es material grafitico y, por tanto, ya conductor, es necesario añadir menos o incluso ninguna carga funcional al material grafitico que se vaya a tratar.

En otras realizaciones, el grado de calentamiento directo e indirecto del material carbonoso que se va a tratar se controla a través de la disposición tridimensional mutua del material grafitico y del material carbonoso que se va a tratar térmicamente.

En ciertas realizaciones, el grado de calentamiento directo e indirecto en el proceso se controla mediante la carga del material carbonoso que se va a tratar en el reactor en forma de capas separadas por una o más capas de un material grafitico, actuando el material grafitico en forma de partículas como una carga funcional que permite el flujo de corriente eléctrica deseado. Preferentemente, las capas de material carbonoso y material grafitico se posicionan de una manera alterna si se observa en sección transversal del reactor.

En otras realizaciones alternativas, el grado de calentamiento directo e indirecto en el proceso se controla mediante la carga del material carbonoso en el reactor en forma de una "barra" de núcleo (que consiste en material en partículas), en las que dicha barra de núcleo está rodeada por la carga funcional que permite el flujo de corriente eléctrica.

En otras realizaciones alternativas más, el grado de calentamiento directo e indirecto en el proceso se puede controlar cargando el material carbonoso que se va a tratar al reactor y desechando el material grafitico en forma de partículas entre los electrodos en forma de una o más "barras", permitiendo el flujo de corriente eléctrica. En una realización preferida, las "barras" del material grafitico están en forma rectangular si se observa en sección transversal. Como es evidente, la carga funcional entra en el proceso en forma de partículas y, al final del proceso, se retira en forma de partículas.

En cualquiera de las realizaciones anteriores, la carga funcional grafitica y el material carbonoso pueden ser convenientemente de diferente tamaño de grano, lo que permite la separación de las partículas carbonosas tratadas de las partículas de carga funcional a través de técnicas convencionales disponibles en la técnica. En una realización preferida, el contenido del horno frío tras el tratamiento térmico se clasifica a través de tamices que tienen tamaños de malla correspondientes a los tamaños de grano de la carga empleada y materiales carbonosos, respectivamente.

En ciertas realizaciones, se añade un material carbonoso de baja conductividad en forma de partículas, además del material carbonoso que se va a tratar y la carga funcional al reactor. Dicho material se denomina en el presente documento aislamiento sólido a granel. En realizaciones preferidas, dicho material carbonoso que actúa como un aislamiento sólido a granel tiene baja conductividad eléctrica. Son ejemplos adecuados el coque (tal como coque de petróleo), la antracita y similares.

En otras realizaciones más, el material carbonoso se puede cargar al reactor dentro de recipientes de grafito, en las

que los recipientes de grafito están incrustados en un material grafitico en forma de partículas que permite el flujo de corriente eléctrica (carga funcional).

5 En cualquiera de las realizaciones anteriores, el material carbonoso y/o el material grafitico que actúa como carga funcional puede contener además uno o más compuestos catalizadores, agentes de nucleación, aglutinantes, recubrimientos o cualquier otro aditivo comúnmente empleado en dichos procesos.

10 Las formas representativas de material carbonoso incluyen coque (verde o calcinado), coque de petróleo, coque de brea, madera carbonizada u otros productos biogénicos, coque de aguja, coque de esponja, coque metalúrgico, carbonos a base de alquitrán de carbón y mesocarbonos, antracita, grafito sintético, grafito natural, grafito expandido, polímeros carbonizados, negro de humo o combinaciones de los mismos.

15 Las formas representativas del material grafitico adecuado para el tratamiento o que actúan como carga funcional incluyen grafito sintético, grafito natural, grafito expandido o combinaciones de los mismos.

Breve descripción de las figuras

20 La Figura 1 muestra un reactor que comprende electrodos situados en ambos extremos del reactor que es adecuado para realizar los procesos de la presente invención.

La Figura 2 muestra un reactor cargado de manera convencional, en el que el núcleo de grafito está rodeado por el material carbonoso que se va a tratar.

25 La Figura 3 muestra un reactor en el que la carga funcional se carga alrededor de un núcleo de material carbonoso que se va a tratar.

La Figura 4 muestra un reactor en el que la carga funcional y el material carbonoso que se va a tratar se cargan en forma de una mezcla.

30 La Figura 5 muestra un reactor en el que la carga funcional se carga en forma de capas entre el material carbonoso que se va a tratar.

35 La Figura 6 muestra un reactor en el que la carga funcional se carga en forma de dos barras rodeadas por material carbonoso que se va a tratar.

La Figura 7 muestra un reactor en el que el material carbonoso que se va a tratar se coloca en recipientes de grafito que están incrustados dentro de la carga funcional.

Descripción detallada de la presente invención

40 Uno de los objetivos de la presente invención es proporcionar un proceso eficaz para la preparación de grafito sustancialmente homogéneo usando un reactor que comprenda electrodos situados en ambos extremos del reactor. Los inventores han descubierto que al usar una carga funcional en forma de partículas, se puede manipular el grado de calentamiento directo e indirecto, a través de lo que se pueden ajustar las propiedades del material carbonoso tratado térmicamente obtenido según se desee. Los productos obtenidos mediante los procesos de la presente invención se pueden usar, por ejemplo, en baterías de litio-ión.

Los procesos de la presente invención proporcionan:

- 50 • un proceso eficiente y rentable para el tratamiento térmico de polvos y/o granos carbonosos mediante una combinación de calentamiento directo e indirecto;
- un proceso eficiente y rentable para purificar el grafito y evacuar las impurezas; y
- 55 • un proceso eficiente y rentable que permite una mayor flexibilidad en el ajuste de la entrada de calor, en particular, con respecto al grado del calentamiento directo frente al del calentamiento indirecto.

60 Mediante el empleo de los procesos de la presente invención, se puede producir, por ejemplo, una forma purificada de grafito sintético mediante la manipulación de la disposición espacial del material carbonoso y la carga funcional grafitica en forma de partículas en el interior del reactor. Por ejemplo, el grado deseado del calentamiento directo frente al del calentamiento indirecto puede lograrse manipulando la construcción estratificada del material carbonoso y dicho material grafitico (por ejemplo, espesores de capa, número de capas y orientación de las capas), la proporción del material carbonoso con respecto al material grafitico o el tamaño de las partículas del material carbonoso y/o del material grafitico. Además, también se puede variar la proporción en volumen entre el material carbonoso y el material grafitico para lograr el grado deseado de calentamiento directo e indirecto. Como es evidente, cualquiera de estas manipulaciones también se puede usar en combinación.

La presente invención permite además el tratamiento del material carbonoso con o sin molienda previa siempre que el tamaño de partícula sea compatible con el espesor de capa y las operaciones de carga.

1. Horno y carga de partículas

5 El reactor normalmente comprende un bastidor metálico y un revestimiento refractario. Los electrodos se colocan en ambos extremos del reactor como se muestra en la Figura 1.

10 Dado que el grado de calentamiento directo frente al del calentamiento indirecto influye en las propiedades del material obtenido, la disposición espacial del material carbonoso que se va a tratar térmicamente y de la carga funcional en el interior del reactor se adapta, en general, a fin de lograr las propiedades deseadas del material obtenido. Los polvos y/o los granos normalmente son depositados por un brazo guiado por ordenador que trae los materiales en la posición seleccionada.

15 En algunas realizaciones, el material carbonoso y la carga funcional de grafito en forma de partículas pueden disponerse dentro del horno en una pluralidad de capas alternas. Se puede configurar previamente el espesor de las diversas capas. Además, se puede seleccionar el tamaño de partícula de los respectivos materiales de las capas basándose en características predeterminadas. Estos parámetros, así como otros conocidos por los expertos en la materia, solos o en combinación, pueden seleccionarse para influir en las velocidades de calentamiento del material carbonoso a niveles deseables.

20 El material carbonoso que se va a tratar y la carga funcional en forma de partículas (véase (l) y (m), respectivamente, en la lista de referencia de las figuras) pueden, por ejemplo, estar separados por una hoja de cartón que puede permanecer en su sitio antes de comenzar el calentamiento o por láminas metálicas que se retiran antes de iniciarse el calentamiento. Como alternativa, los diferentes materiales pueden separarse mediante cualquier otra técnica que les permita conservar su forma o permanecer confinados durante todo el proceso. En este sentido, las zonas diferenciadas que definen los respectivos materiales adoptan formas monolíticas sin barrera física independiente.

25 En otras realizaciones, los materiales también pueden estar presentes en forma de polvos mezclados y/o granos que tengan diferentes niveles de cristalización, así como materiales que difieran en su tamaño de partícula. En los procesos del tipo Acheson, el aislamiento del horno puede no solo comprender el revestimiento exterior que consiste en material refractario, sino que también puede comprender una carga aislante alrededor del material carbonoso que se va a tratar y la carga funcional que permita el flujo de corriente eléctrica. Como se ha explicado anteriormente, dicho material aislante sólido a granel normalmente se compone de un material carbonoso que tiene una baja conductividad eléctrica, tal como coque de petróleo o similar.

30 El control del grado de calentamiento directo frente al de calentamiento indirecto se puede lograr mediante varias disposiciones espaciales diferentes. Por ejemplo, cargando la carga funcional en forma de partículas alrededor de un núcleo de material carbonoso que se va a tratar (véase la Figura 3) y/o adaptando el espesor de la carga funcional (véase la Figura 3, m) y/o el material carbonoso (véase la Figura 3, l) que se va a tratar, el progreso del calentamiento directo en la dirección radial da lugar a un gradiente de calor reducido durante el procesamiento. El material carbonoso se calienta rápidamente y se somete a una grafitización rápida en todo el espesor, por lo que la mayor parte del calor se aplica directamente a través del calentamiento resistivo (es decir, directo).

35 En otra realización, la carga funcional y el material carbonoso que se va a tratar se pueden cargar en el horno en forma de capas alternas (véase la Figura 5). Como alternativa, la carga funcional en forma de partículas puede cargarse en forma de "barras" (véase la Figura 6), alinearse entre los electrodos y pasar a través del material carbonoso que se va a tratar. De nuevo, el gradiente de calor en el diámetro del horno se reduce mediante dichas disposiciones de los materiales cargados.

40 En una realización alternativa, la carga funcional y el material carbonoso que se va a tratar se pueden cargar en el horno en forma de una mezcla (véase la Figura 4). El contenido de la carga funcional en la mezcla, así como el tamaño de grano de la carga funcional, pueden variarse y puede usarse para influir o controlar la velocidad de calentamiento, así como los niveles relativos de calentamiento directo e indirecto. El tipo de mezcla puede ser un factor determinante para la calidad, pero también para los requisitos de procesamiento. Una mezcla de un material que se va a tratar con su versión ya grafitizada puede simplificar el proceso de vaciado y cribado, así como también permitir al operador generar nuevos materiales ajustando la proporción según corresponda.

45 Una mezcla de un grado funcional más grueso con un material fino que se va a tratar puede facilitar el proceso de selección. Si bien el solicitante no desea vincularse a ningún tipo de teoría, se entiende que la mayor parte del calor de resistividad se desarrolla en el contacto de las superficies de los granos de la carga funcional, y la mezcla funciona como un material compuesto conductor (mediante la mezcla de material conductor y menos conductor o incluso aislante), en el que cada composición puede dar lugar a un nuevo producto que ha sido sometido a un determinado historial térmico. Se entenderá que si aumenta el número total de superficies de contacto entre los granos de la carga funcional, también aumenta el efecto del calentamiento directo. Además, a medida que la

resistividad del material que se va a tratar se reduce mediante el tratamiento térmico, el calentamiento directo desplazará progresivamente al calentamiento indirecto en las composiciones.

5 En algunas realizaciones, el material carbonoso que se va a tratar ya puede presentar una resistividad relativamente baja. En dichos casos, también puede servir como su propia carga funcional.

10 En todas las realizaciones anteriores, el proceso de separación de las partículas carbonosas tratadas de la carga funcional, una vez finalizado el tratamiento térmico, se puede simplificar mediante el empleo de cargas funcionales y materiales carbonosos de diferentes tamaños de grano. El contenido del horno frío, por ejemplo, se puede clasificar a través de tamices que tengan tamaños de malla correspondientes a los tamaños de grano de la carga y de los materiales carbonosos empleados, respectivamente.

15 En otra realización alternativa más, el material carbonoso que se va a tratar se puede cargar en el horno mediante la carga del material carbonoso en un, y preferentemente, en más de un recipiente (Fig. 7) que consiste en grafito, en la que los recipientes cargados se incrustan dentro de la carga funcional en el interior del horno. En dicha realización, el calentamiento del material carbonoso es, en gran medida, calentamiento indirecto, ya que se pasa poca o ninguna corriente eléctrica a través del material carbonoso que se va a tratar dentro de los recipientes de grafito.

20 En cualquiera de las realizaciones anteriores, la carga funcional y/o el material carbonoso pueden contener uno o más compuestos catalizadores adicionales para aumentar la velocidad de las reacciones deseadas. Los catalizadores para la grafitización son conocidos en la técnica, e incluyen, pero sin limitación, componentes formadores de carburo, tales como hierro, óxido de silicio o metal de silicio, óxido de boro o metal de boro, óxido de aluminio o metal de aluminio. La carga funcional y el material carbonoso también pueden contener aglutinantes, recubrimientos y otros aditivos comúnmente empleados en este campo técnico.

2. Diseño del horno

30 Los reactores que comprenden electrodos situados en ambos extremos del reactor se conocen en general en la técnica. Para los fines de la presente invención, el tercer aislamiento sólido a granel ilustrado en las figuras habitualmente se compone de un material carbonoso de baja conductividad, tal como coque de petróleo o antracita, u otros materiales adecuados (inertes). En los casos en los que este último está en contacto directo con el material que se va a tratar térmicamente, el tamaño de partícula, en general, se selecciona para que sea diferente a fin de permitir una separación conveniente al final del proceso. El segundo aislamiento sólido, en general, consiste en

35 materiales refractarios tales como carburo de silicio u óxidos metálicos adecuados.

40 Para los fines de la presente invención, puede ser ventajoso el uso de reactores de un tamaño inferior al que se emplea normalmente. Dado que la eficiencia energética del proceso de tipo Acheson convencional no es muy alta, con frecuencia, la grafitización se realiza en hornos muy grandes que tienen una carga total en el intervalo de aproximadamente 100 toneladas del material carbonoso que se va a grafitizar. Sin embargo, con el fin de llegar a una carga de reactor que tenga una disposición o forma tridimensional definida como se describe en el presente documento, a menudo será más fácil realizar una carga y descarga controladas del horno si se emplean hornos de menor tamaño.

45 3. Resultados

50 Se encontró que el calentamiento directo e indirecto confiere características muy diferentes al material tratado térmicamente. Esto se ilustra por los resultados obtenidos de los experimentos en los que el material carbonoso se trató solo mediante calentamiento directo, mientras que, en otro experimento, el mismo material de entrada carbonoso solo se trató mediante calentamiento indirecto en una configuración por lo demás similar. El calentamiento directo se realizó de acuerdo con la disposición descrita en la Figura 4. El calentamiento indirecto se ha realizado de acuerdo con la disposición descrita en la Figura 7.

55 Como se puede observar en los resultados mostrados en la siguiente tabla, el calentamiento directo genera - para los materiales de partida de carbono amorfos con un tamaño de partícula similar tras la grafitización - un material con una mayor cristalinidad, según lo indicado por una mayor densidad de xileno, un mayor espesor de los dominios de grafito cristalino Lc, un área superficial BET específica superior, así como una menor distancia entre las capas de grafito c/2, que para el material grafitizado mediante calentamiento indirecto. Como media, se observaron capas de grafito de mayor tamaño, pero a una distancia media entre capas inferior; y la proporción del área superficial/tamaño de partícula indica una porosidad ligeramente superior en el caso del calentamiento directo. Los parámetros detallados obtenidos de estos experimentos se enumeran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros determinados para los materiales de partida y los materiales tratados

Propiedad del grafito	Unidad	Antes del calentamiento	Tras el calentamiento óhmico directo	Tras el calentamiento indirecto
Densidad del xileno	g/cm ³	2,07	2,257	2,252
Lc	nm	3	130	100
c/2	nm	0,3489	0,3356	0,3360
Área superficial BET	m ² /g	4,8	2,8	2,2
Tamaño medio de partícula	µm	14,4	14,4	12,8

Es evidente, a partir de las variaciones observadas de los parámetros del educto y del producto, que es posible seleccionar los parámetros del producto deseados, tales como el grado de cristalinidad escogiendo las condiciones de reacción adecuadas, en particular, escogiendo una proporción deseada de calentamiento directo e indirecto en los procesos de la invención.

4. Ventajas de la presente invención

1. El uso de una carga funcional que consiste esencialmente en material gráfico en forma de partículas facilita el flujo de corriente eléctrica a través de la carga de material carbonoso y también permite una flexibilidad significativa en la configuración del proceso.

2. El uso de dicha carga funcional junto con la disposición espacial de dichos componentes basados en carbono permite controlar el grado de calentamiento directo e indirecto, lo que, a su vez, permite seleccionar los parámetros del producto según se desee.

3. La molienda previa del material carbonoso no es necesaria siempre que el tamaño de partícula sea compatible con el resto de parámetros del proceso (en concreto, la carga funcional y el tercer aislamiento sólido a granel).

Para el mejor de los conocimientos del solicitante, en la técnica anterior, no se han descrito procesos de tratamiento térmico de material carbonoso, en los que una carga funcional que consiste esencialmente en material gráfico en forma de partículas se añade al reactor para permitir que la corriente eléctrica fluya a través de la carga.

Será evidente para los expertos en la materia que son posibles muchas modificaciones y variaciones de las realizaciones descritas en el presente documento sin apartarse del espíritu ni del alcance de la presente invención. La presente invención y sus ventajas se ilustran además en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplos

Ejemplo 1:

Se dispuso el material que se iba a tratar de acuerdo con una configuración de proceso convencional de tipo Acheson en el exterior de un material de núcleo más eléctricamente conductor como se ilustra en la Figura 2. Las propiedades del material de partida y del producto obtenido tras el calentamiento directo se dan en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2: Propiedades del material de partida y producto final tras el tratamiento en una disposición de acuerdo con la Figura 2:

	Materia prima: Coque calcinado	Producto final
Contenido de cenizas (%)	0,102	0,004
Contenido de sustancias volátiles (%)	1,14	
Densidad de vertido (g/cm ³)	0,594	0,614
Densidad de xileno (g/cm ³)	2,084	2,250
Lc (nm) 002	3	147
c/2 (nm) 002	0,3466	0,3359
d10 (µm)	9	8,8
d50 (µm)	23,9	23,0
d90 (µm)	50,9	48,3
Área superficial de nitrógeno (m ² /g) (BET SSA)	4	1,40
Contenido de Fe (ppm)	400	67

Ejemplo 2:

En general, se usaron el mismo tipo de reactor y materiales de partida que en el Ejemplo 1. Sin embargo, en este experimento, el material que se iba a tratar estaba en el interior del material de carga más eléctricamente conductor como se ilustra en la Figura 3. Las propiedades del material de partida y el producto se dan en la siguiente Tabla 3:

Tabla 3: Propiedades del material de partida y producto final tras el tratamiento en una disposición de acuerdo con la Figura 3:

	Materia prima: Coque calcinado	Producto final:
Contenido de cenizas (%)	0,102	0,004
Contenido de sustancias volátiles (%)	1,14	
Densidad de vertido (g/cm ³)	0,594	0,614
Densidad de xileno (g/cm ³)	2,084	2,237
Lc (nm) 002	3	71
c/2 (nm) 002	0,3466	0,3361
d10 (µm)	9	8,8
d50 (µm)	23,9	23,0
d90 (µm)	50,9	48,3
Área superficial de nitrógeno (m ² /g)	4	1,80
Contenido de Fe (ppm)	400	67

10 Los Ejemplos 1 y 2 muestran que, con dos materiales de partida idénticos y con entrada eléctrica idéntica, las dos disposiciones espaciales diferentes (una con el material conductor dentro y la otra con el material conductor fuera) generan dos productos diferentes, en particular, con respecto a la cristalinidad (véase la densidad del xileno y los dominios de grafito cristalino Lc) y el área superficial específica del producto.

15 **Ejemplo 3:**

Se llevó a cabo la purificación de diferentes calidades de grafito en un horno, como se muestra en la Figura 1. En este proceso, no se usó ningún nervio o núcleo conductor adicional.

20 La Tabla 4 (a continuación) ilustra el proceso de purificación de la presente invención para dos materiales de grafito diferentes. Se presentan las principales características físicas para los materiales antes y después del tratamiento térmico. Los materiales tratados se han analizado en la parte superior del reactor y en la parte inferior para ilustrar la uniformidad del tratamiento. Se puede observar que la pureza global dada por el contenido de cenizas y la humedad se mejora notablemente independientemente del tipo de material de partida. Los elementos traza han desaparecido y están por debajo de 1 ppm o ya no son detectables. El vanadio, aunque reducido, se mantiene en un nivel ligeramente superior. El contenido de azufre se reduce fuertemente, aunque esto también puede depender del tipo de grafito. Como se ilustra con los resultados, no se puede observar una diferencia significativa entre la parte superior e inferior del reactor, lo que confirma que el proceso de la presente invención produce un producto altamente homogéneo en todo el reactor.

30

Tabla 4

		Material de partida		Productos finales			
		Producto 1	Producto 2	Producto 1	Producto 1	Producto 2	Producto 2
Densidad de Scott	g/cm ³	0,103	0,185	0,084	0,084	0,140	0,134
Contenido de cenizas 810 °C	%	0,010	0,013	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Recuperado	%	13,1	11,1	18,6	18,6	10,5	10,2
Densidad de xileno	kg/dm ³	2,251	2,258	2,257	2,256	2,263	2,263
Contenido de humedad	%	0,080	0,011	0,021	0,010	<0,001	0,002
Lc 002	nm	75	257	138	135	>500	>500
C/2 002	nm	0,3359	0,3356	0,3358	0,3358	0,3355	0,3355
Absorción de aceite	AVG %	141,4	91,5	157,7	152,7	98,9	99,6
Área superficial de nitrógeno	m ² /g	14,5800	4,0965	13,9886	13,4638	4,5109	4,4794
Contenido de elementos traza	Al	16,0	1,0	0,6	0,7	0,3	0,3
	Ca	50,0	22,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Cu	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3
	Cr	1,0	2,0	0,4	0,4	0,4	0,7
	Co	1,0	1,0	0,7	0,7	0,7	0,7
	Ni	1,0	4,0	0,5	0,7	0,4	0,3
	Mo	1,0	1,0	0,3	0,3	0,3	0,0
	Si	79,0	40,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Sb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	As	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	Pb	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Ti	7,0	14,0	0,8	1,4	1,5	1,2	
Fe	48,0	25,0	0,0	0,0	0,0	0,0	

Lista de referencias para las figuras

- 5 a) Fuente de alimentación
- b) Conexión eléctrica
- c) Electrodo
- d) Alojamiento del electrodo
- 10 e) Bastidor metálico del horno
- f) Aislamiento flexible
- g) Primer aislamiento
- h) Segundo aislamiento sólido (sólidos refractarios tales como carburo de silicio u óxidos de grafito)
- i) Tercer aislamiento a granel sólido (que consiste en un material carbonoso con baja conductividad)
- l) Material carbonoso que se va a tratar
- 15 m) Material grafitico conductor ("Carga funcional")
- n) Recipiente de grafito (que contiene el material carbonoso que se va a tratar).

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para el tratamiento térmico de material carbonoso en un reactor que comprende electrodos situados en ambos extremos del reactor, en el que, además del material carbonoso que se va a tratar, se añade al reactor una carga funcional de material grafitico en forma de partículas para permitir que la corriente eléctrica fluya a través de la carga, con la condición de que, cuando el material carbonoso que se va a tratar sea material grafitico, no sea necesario añadir carga funcional al material grafitico que se va a tratar.
- 10 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material grafitico de la carga funcional tiene un tamaño de partícula que varía de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 10 mm, preferentemente de aproximadamente 10 µm a aproximadamente 1 mm.
- 15 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el grado de calentamiento directo e indirecto del material carbonoso se controla a través de la disposición tridimensional mutua de la carga funcional y del material carbonoso que se va a tratar térmicamente.
- 20 4. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el material carbonoso se carga al reactor en forma de una mezcla que consiste en:
- 25 a) el material carbonoso que se va a tratar; y
b) la carga funcional que consiste en material grafitico en forma de partículas, permitiendo que la corriente eléctrica fluya a través de la carga.
- 30 5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que dicha carga funcional está presente en una cantidad que supera el umbral de percolación, preferentemente en el que al menos el 5 % en peso de la carga funcional está presente en la mezcla.
- 35 6. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, como alternativa:
- 40 i) el material carbonoso se carga en el reactor en forma de capas separadas por una o más capas de dicha carga funcional, preferentemente en el que las capas de material carbonoso y la carga funcional se orientan de forma alterna si se observa en sección transversal;
ii) en el que el material carbonoso se carga en el reactor en forma de una barra de núcleo, en el que dicha barra de núcleo está rodeada por la carga funcional que permite el flujo de corriente eléctrica;
35 iii) en el que el material carbonoso que se va a tratar se carga en el reactor, y en el que el material grafitico en forma de partículas está dispuesto entre los electrodos en forma de una o más barras, preferentemente en el que las barras del material grafitico son de forma rectangular si se observa en sección transversal; o
iv) en el que el material carbonoso se carga al reactor dentro de recipientes de grafito, y en el que los recipientes de grafito se incrustan en la carga funcional permitiendo el flujo de corriente eléctrica.
- 40 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 6, en el que la carga funcional y el material carbonoso son de diferente tamaño de grano, permitiendo de este modo la separación de las partículas carbonosas tratadas de las partículas de carga funcional.
- 45 8. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el contenido del horno frío tras el tratamiento térmico se clasifica a través de tamices que tienen tamaños de malla correspondientes a los tamaños de grano de la carga empleada y de los materiales carbonosos, respectivamente.
- 50 9. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el material carbonoso y/o la carga funcional pueden contener además uno o más compuestos catalizadores u otros aditivos.
- 55 10. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que, además del material carbonoso que se va a tratar y la carga funcional, se añade al reactor un material carbonoso con baja conductividad en forma de partículas como un aislante sólido a granel, preferentemente en el que dicho material carbonoso con baja conductividad se selecciona entre coque de petróleo y antracita.
- 60 11. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material carbonoso que se va a tratar es un material que se va a grafitizar.
12. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el material carbonoso es un material grafitico que se va a tratar térmicamente y/o purificar.

Figura 1: Representación esquemática de un reactor que comprende electrodos situados en ambos extremos del reactor

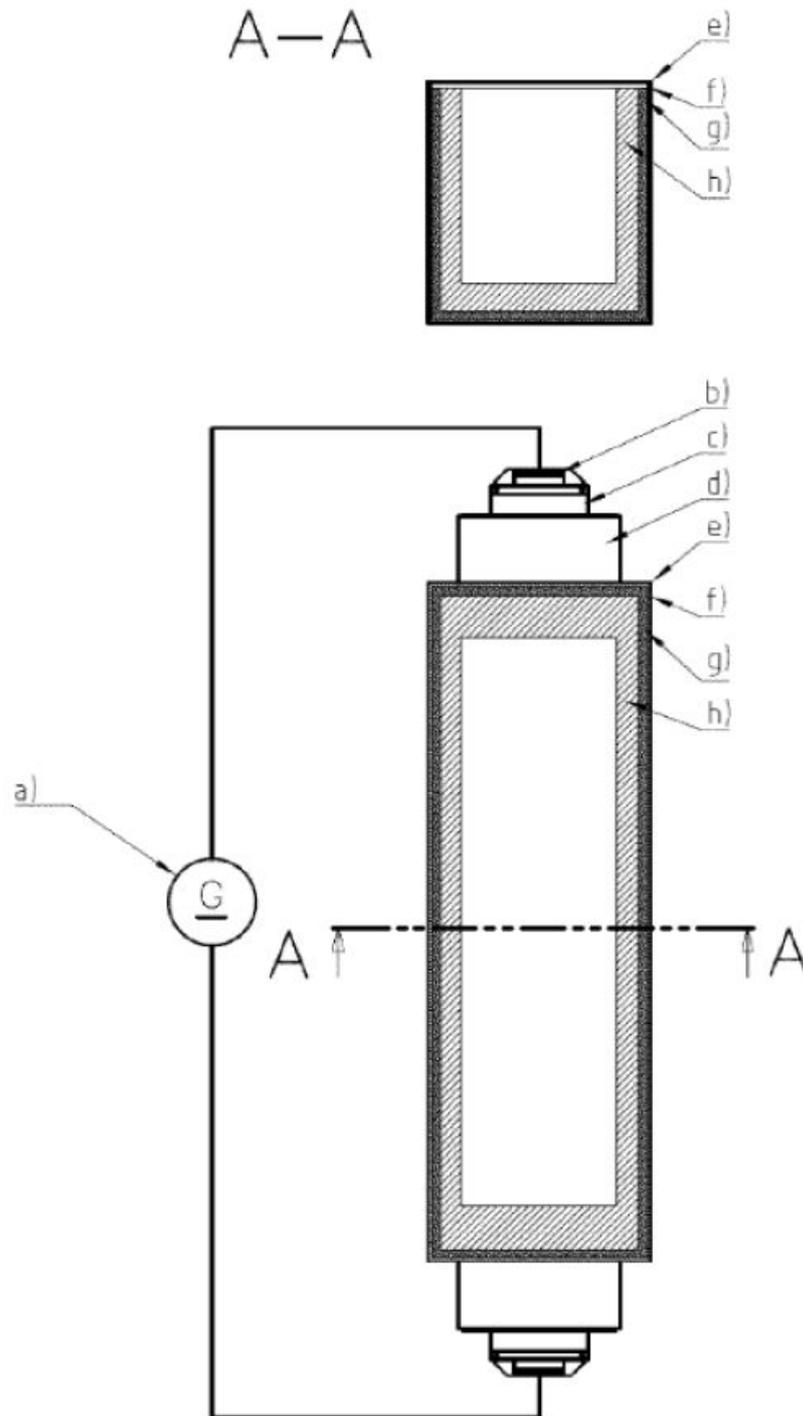


Figura 2: Representación esquemática del reactor cargado de la manera convencional

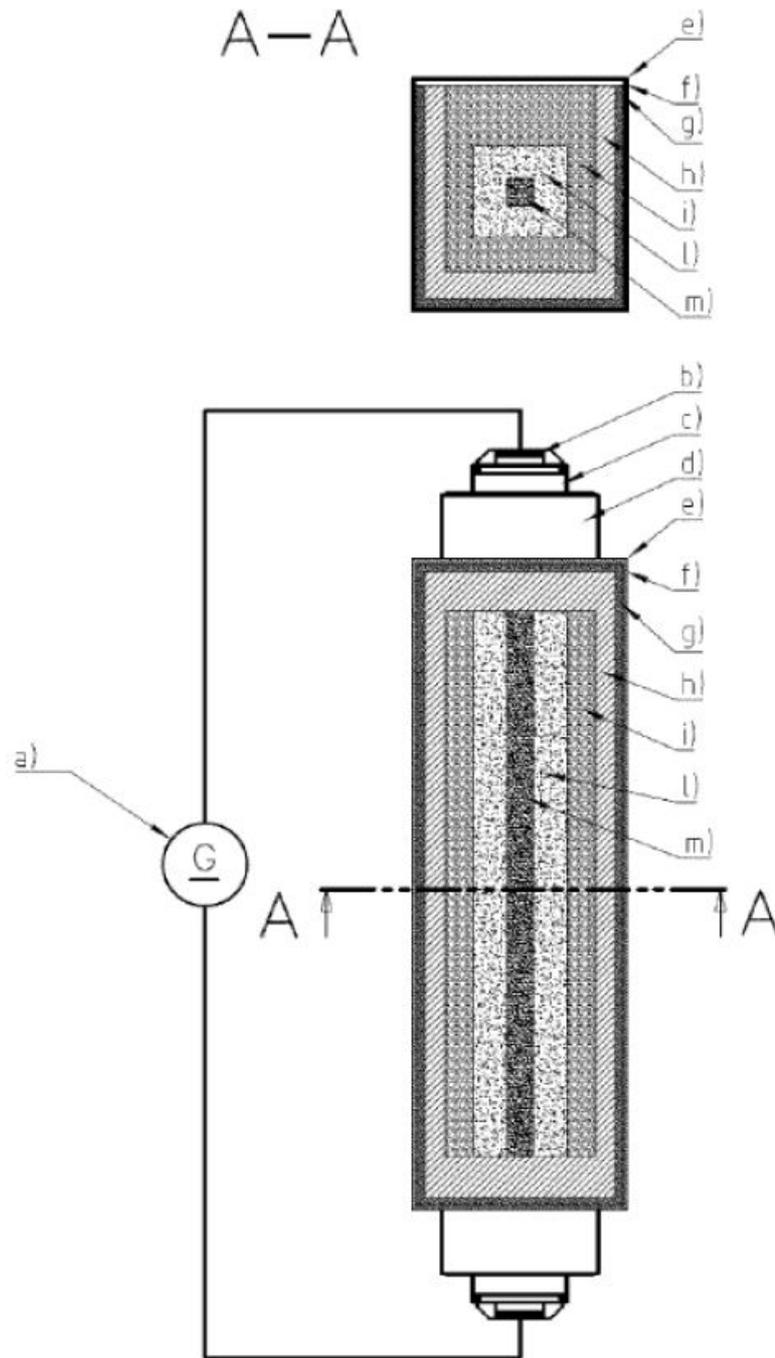


Figura 3: Representación esquemática del reactor en el que la carga funcional se carga en torno a un núcleo de material carbonoso que se va a tratar

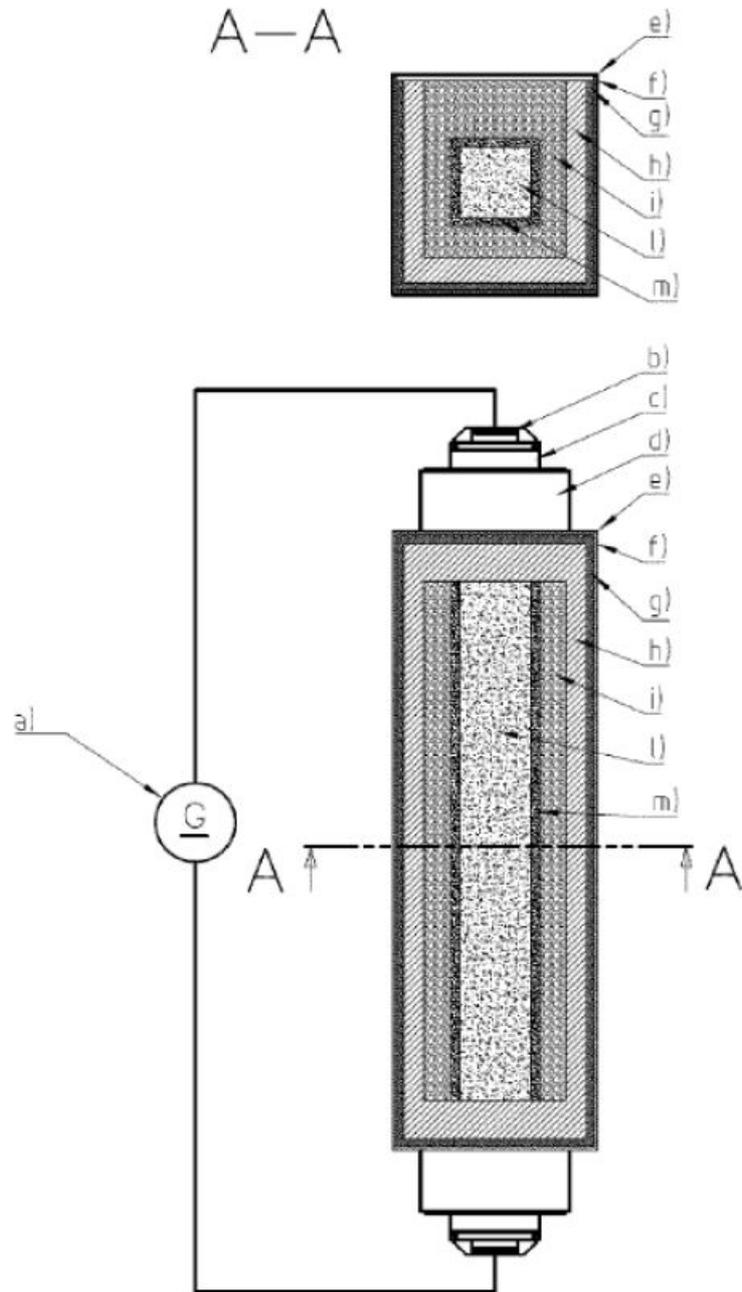


Figura 4: Representación esquemática del reactor en el que la carga funcional y el material carbonoso que se va a tratar se cargan en forma de una mezcla

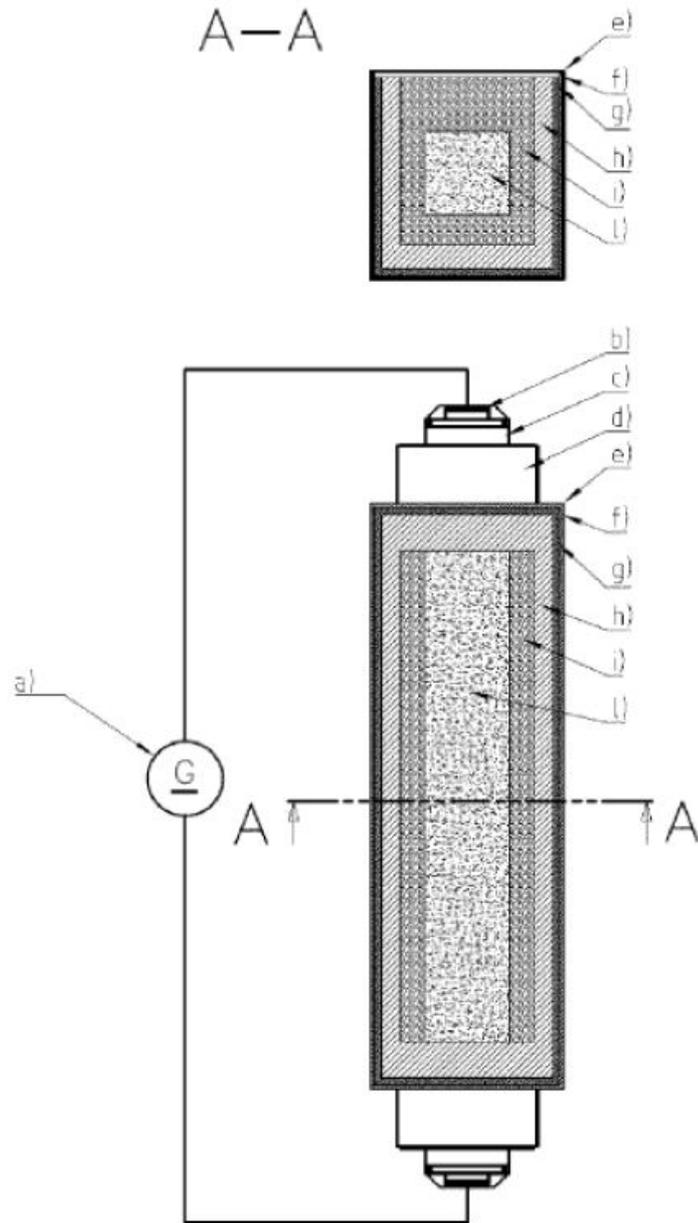


Figura 5: Representación esquemática del reactor en el que la carga funcional se carga en forma de capas entre el material carbonoso que se va a tratar

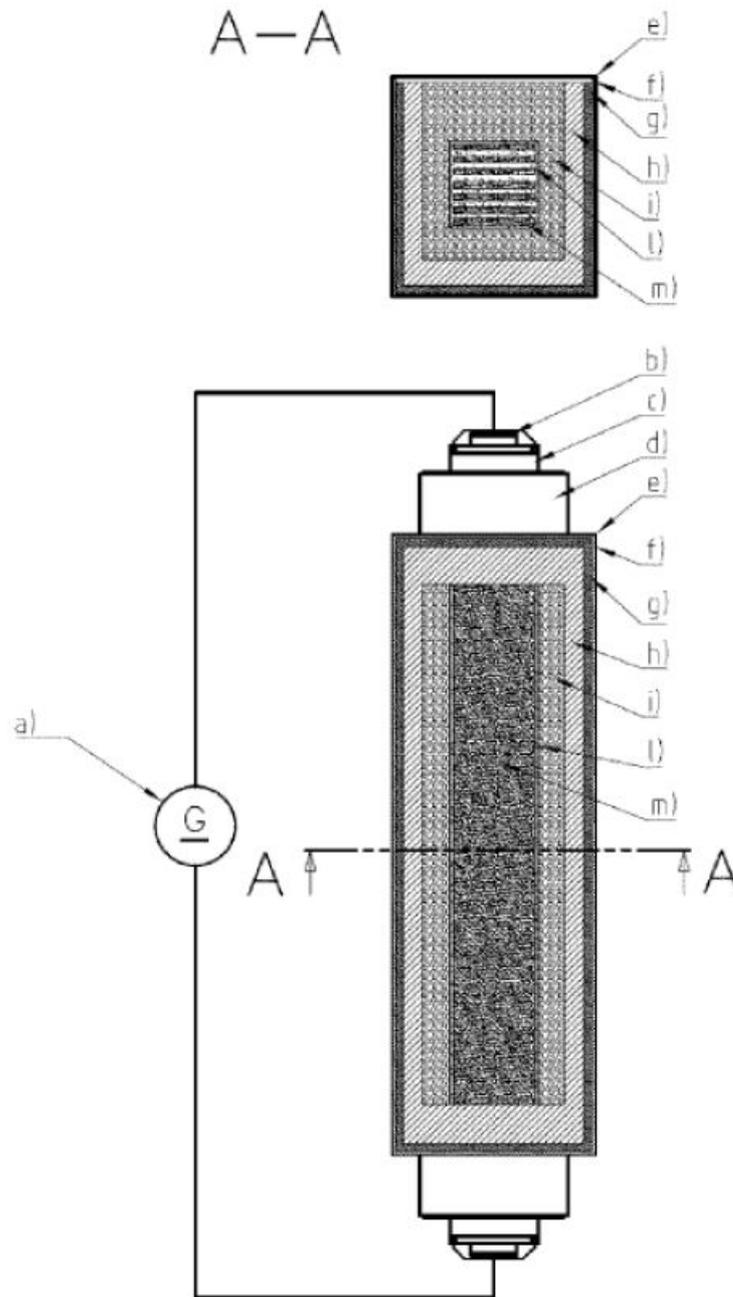


Figura 6: Representación esquemática del reactor en el que la carga funcional se carga en forma de dos barras rodeadas por el material carbonoso que se va a tratar

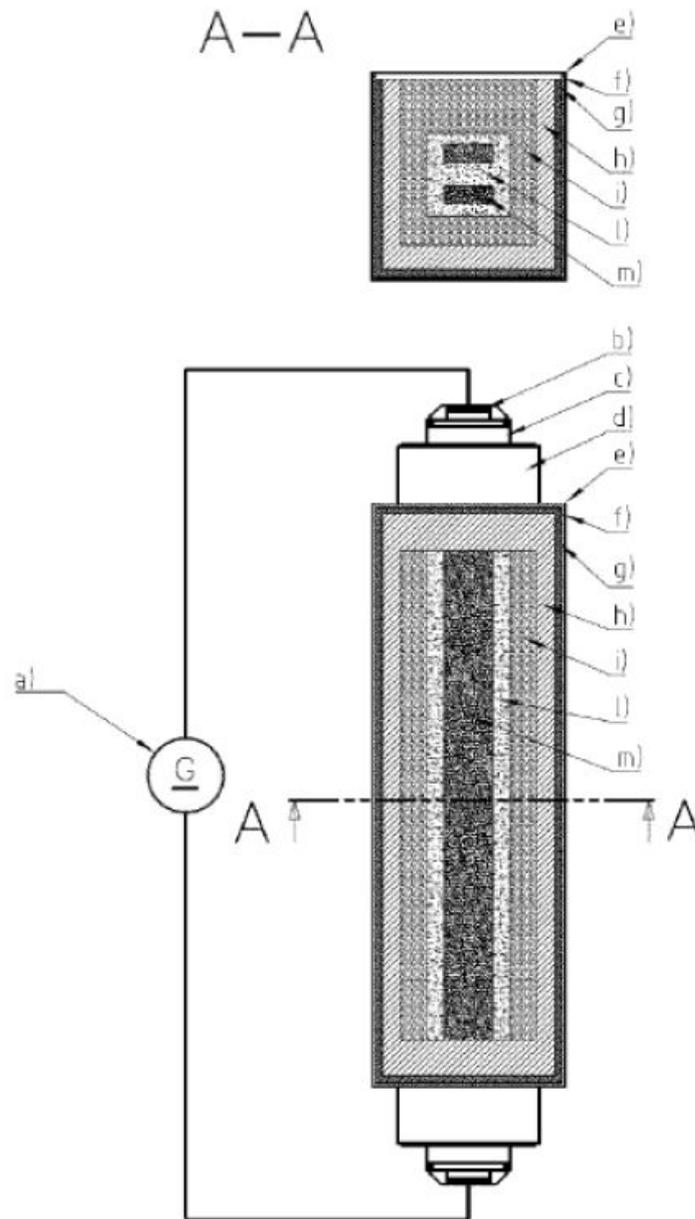


Figura 7: Representación esquemática del reactor en el que el material carbonoso que se va a tratar se coloca en recipientes de grafito que están incrustados dentro de la carga funcional

