

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 824**

51 Int. Cl.:

C25C 3/08

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2015 PCT/US2015/060594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16089576**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2015 E 15864360 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3247821**

54 Título: **Método mejorado para fabricar un sustrato de cátodo denso, dimensionalmente estable, humectable in situ**

30 Prioridad:

**01.12.2014 US 201462085856 P
12.11.2015 US 201514939362**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.10.2020

73 Titular/es:

**KCL ENTERPRISES, LLC (100.0%)
9094 Mockingbird Drive
Sanibel, Florida 33057, US**

72 Inventor/es:

KING, HARRY L.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 790 824 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

Método mejorado para fabricar un sustrato de cátodo denso, dimensionalmente estable, humectable in situ

5 Campo de la divulgación

Esta divulgación se refiere en general a la producción de aluminio por electrólisis de alúmina, más particularmente a composiciones y métodos para fabricar un cátodo humectable a partir de mezclas de polvo.

10 Antecedentes de la divulgación

La industria del aluminio generalmente emplea el proceso Hall-Heroult (Patente US No. 5,961,811) para producir aluminio. Sin embargo, los cátodos de carbono que se usan tradicionalmente en las células de Hall-Heroult tienen el problema de que no se pueden humedecer fácilmente con aluminio fundido. Por lo tanto, la conductividad a través de la superficie del cátodo no es uniforme, sino que tiende a ser intermitente. La superficie del cátodo de carbono también reacciona con el aluminio fundido para formar carburo de aluminio. Esta reacción agota el cátodo a una tasa de 2 a 5 cm/año para una célula electrolítica operativa. Este agotamiento es fomentado por la presencia de componentes de baño de fluoruro que contienen lodo en la interfaz entre el cátodo de carbono y el metal. La presencia de carburo de aluminio también es perjudicial porque da como resultado un material de alta resistividad eléctrica que interfiere con la eficiencia de la célula.

Los cátodos de carbono también tienen otros problemas. La presencia de sodio en la célula electrolítica da como resultado la formación de cianuro de sodio en los cuerpos de carbono, causando problemas de eliminación con las cubas electrolíticas desgastadas. La Environmental Protection Agency (EPA) ha listado las cubas electrolíticas desgastadas como material peligroso porque contienen cianuro.

Por al menos las razones discutidas anteriormente, se necesitan cátodos mejorados que sean adecuados para su uso en células electrolíticas para producir aluminio. Se necesitan cátodos humectables con aluminio. Se necesitan composiciones y métodos económicos para fabricar cátodos humectables (in situ). Las composiciones y métodos divulgados en el presente documento abordan estas necesidades.

Resumen de la divulgación

Las composiciones útiles en una célula electrolítica para procesar aluminio a partir de alúmina se divulgan aquí. Las composiciones incluyen óxido de boro, dióxido de titanio, aluminio y diboruro de titanio. Se proporcionan métodos para hacer las composiciones. La composición contiene un exceso molar, con respecto al dióxido de titanio, del diboruro de titanio y/o aluminio. La composición contiene 3 equivalentes molares de óxido de boro, 3 equivalentes molares de dióxido de titanio, 7-21 equivalentes molares de diboruro de titanio y 20-40 equivalentes molares de aluminio. La sinterización de las composiciones se puede iniciar usando aluminio fundido a baja temperatura (por ejemplo, aproximadamente 700°C) después de comprimir hasta formar una loseta a aproximadamente 70 MPa (10 KPSI) a aproximadamente 400 MPa (60 KPSI) para formar un sustrato catódico in situ. La reacción del óxido de boro, el dióxido de titanio y el aluminio es exotérmica y puede detectarse mediante un pico en la temperatura del baño de aluminio. Una vez que se detecta la exotermia, esto generalmente indica la formación del sustrato catódico.

Las composiciones son adecuadas para su uso en células electrolíticas para procesar aluminio a partir de alúmina. En algunos aspectos, las composiciones incluyen una mezcla en polvo que puede convertirse en cátodos densos, dimensionalmente estables y humectables. Los cátodos dimensionalmente estables pueden reducir el consumo de energía en el proceso de electrodeposición. El sustrato de cátodo humectable puede usarse para desarrollar células de fondo sin carbono en una configuración de célula drenada para eliminar el problema de cianuro asociado con las células de fondo de carbono.

Los detalles de una o más realizaciones se establecen en la descripción a continuación. Otras características, objetos y ventajas serán evidentes a partir de la descripción y las reivindicaciones.

55 Descripción de la divulgación

La presente divulgación puede entenderse más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada y los ejemplos incluidos en la misma.

Las composiciones útiles en una célula electrolítica para procesar aluminio a partir de alúmina se divulgan en el presente documento. Las composiciones incluyen óxido de boro, óxido de titanio, aluminio y diboruro de titanio. El óxido de boro y el óxido de titanio producen diboruro de titanio in situ. La cantidad de dióxido de titanio y óxido de boro utilizada en la composición se selecciona con base en los requisitos estequiométricos para preparar el diboruro de titanio in situ. Se seleccionan 3 moles de dióxido de titanio junto con 3 moles de óxido de boro para preparar 3 moles de diboruro de titanio.

El aluminio también se proporciona como reactivo en la composición. El aluminio puede reaccionar con la porción aniónica, es decir, la porción de óxido de boro y dióxido de titanio. La cantidad de aluminio en la composición se selecciona en función de los requisitos estequiométricos para reaccionar con el óxido de boro y el dióxido de titanio. La cantidad de aluminio en la composición se elige para reaccionar completamente con el óxido de boro y el dióxido de titanio in situ. La composición contiene 20-40 equivalentes molares de aluminio con 3 equivalentes molares de óxido de boro y 3 equivalentes molares de dióxido de titanio.

Las composiciones o las mezclas de polvo contienen un exceso molar de aluminio, de modo que cuando el dióxido de titanio, el óxido de boro y el aluminio reaccionan, el aluminio está presente en el producto como se muestra en la siguiente ecuación:



Como se muestra en la ecuación anterior, la mezcla de reacción también contiene diboruro de titanio que se agrega a la mezcla de óxido de boro, dióxido de titanio y aluminio (que no se forma in situ por la reacción del óxido de boro y el dióxido de titanio). Se añaden al menos 7 equivalentes molares de diboruro de titanio añadido para formar un cátodo humectable dimensionalmente estable y hasta 21 moles para optimizar las propiedades físicas del sustrato catódico. 7 a 21 equivalentes molares del diboruro de titanio están presentes durante la reacción del óxido de boro y el dióxido de titanio. El diboruro de titanio se utiliza para proporcionar un producto final denso de estabilidad dimensional deseablemente mejorada más electroconductividad.

Los métodos descritos en el presente documento comprenden hacer reaccionar dióxido de titanio, óxido de boro, aluminio y opcionalmente diboruro de titanio para formar el diboruro de titanio adicional in situ. La eficiencia de la reacción puede aumentarse en función de las condiciones de reacción predeterminadas. Por ejemplo, el diboruro de titanio, el aluminio y los precursores de reacción, es decir, óxido de boro y dióxido de titanio, se pueden proporcionar en forma finamente dividida o en polvo. En particular, las partículas más pequeñas tienden a reaccionar más completa y rápidamente, ya que se puede obtener una mezcla más íntima de los óxidos precursores. Partículas más pequeñas, por ejemplo, 45 µm o menos, son particularmente deseables.

En otra realización, el dióxido de titanio y el óxido de boro se pueden mezclar íntimamente juntos seguido de una mezcla con aluminio. La mezcla resultante se puede mezclar homogéneamente con diboruro de titanio para formar una mezcla de polvo uniforme. Los reactivos finamente divididos, es decir, dióxido de titanio, óxido de boro y aluminio, se pueden mezclar a temperatura ambiente de cualquier manera adecuada conocida por los expertos en metalurgia de polvos para producir una mezcla íntima homogénea de partículas reactivas, tal como molienda de bolas o mezcla en doble cubierta.

La mezcla de reacción resultante se puede comprimir luego dentro de una loseta, por cualquier método conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la mezcla de reacción se puede comprimir a temperatura ambiente y a una presión de 70 MPa (10 KPSI) a 400 MPa (60 KPSI). La loseta se puede disponer para formar un cátodo o superficie de cátodo, que luego se cubre con aluminio fundido (por ejemplo, aluminio fundido vertible) a una temperatura inicial de 700°C. La temperatura del sistema se puede aumentar gradualmente hasta que se detecte un pico exotérmico. La reacción de dióxido de titanio, óxido de boro y aluminio para formar diboruro de titanio es exotérmica y puede detectarse mediante un pico en la temperatura del baño de aluminio. Una vez que se detecta la exotermia, esto generalmente indica la formación del sustrato catódico. En algunas realizaciones, no se necesita agregar calor adicional para mantener la reacción. La reacción exotérmica se puede medir utilizando cualquier método o dispositivo adecuado para medir los cambios de temperatura. En algunas realizaciones, la sinterización no requiere una atmósfera inerte, por ejemplo, cuando se realiza bajo aluminio fundido.

Las composiciones sinterizadas divulgadas son dimensionalmente estables y tienen una humectabilidad mejorada con aluminio fundido y, por lo tanto, pueden reducir el consumo de energía en el proceso de electrodeposición. Como tales, las composiciones son adecuadas para su uso en células electrolíticas para la producción de aluminio a partir de alúmina, o cualquier célula que comprenda electrolito fundido. En algunos aspectos, la mezcla de reacción puede convertirse en losetas que se utilizan para cubrir la superficie del cátodo en la célula electrolítica. Las losetas pueden tener un grosor de 2 cm a 10 cm.

En algunas realizaciones, los métodos para hacer un cátodo humectable densamente, estable dimensionalmente para uso en una célula electrolítica para procesar aluminio a partir de alúmina incluyen, el cátodo que exhibe un consumo reducido de energía en el proceso de electrodeposición incluye mezclar 3 equivalentes molares de óxido de boro, 3 equivalentes molares de dióxido de titanio y 20-40 equivalentes molares de aluminio para formar una mezcla, combinando 7 a 21 equivalentes molares de diboruro de titanio con la mezcla para formar un material compuesto, presionando el compuesto en una loseta y luego vertiendo aluminio fundido sobre la loseta para producir el cátodo.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una célula electrolítica para procesar aluminio a partir de alúmina, que comprende un cátodo denso y dimensionalmente estable que tiene humectabilidad mejorada con aluminio fundido, comprendiendo el cátodo el producto de reacción de una composición que comprende:
- 3 equivalentes molares de óxido de boro,
- 10 3 equivalentes molares de dióxido de titanio,
- 7-21 equivalentes molares de diboruro de titanio; y
- 20-40 equivalentes molares de aluminio,
- 15 en donde la composición reacciona para convertir completamente el óxido de boro y el dióxido de titanio en diboruro de titanio in situ en aluminio fundido.
2. La célula electrolítica de la reivindicación 1, en donde la composición está en forma de una loseta o un panel.
- 20 3. Un método para hacer un cátodo humectable densamente estable dimensionalmente para el procesamiento electrolítico de aluminio a partir de alúmina, que exhibe un consumo de energía reducido en el proceso de electrodeposición que comprende:
- 25 mezclar 3 equivalentes molares de óxido de boro, 3 equivalentes molares de dióxido de titanio y 20-40 equivalentes molares de aluminio para formar una mezcla,
- combinar 7 a 21 equivalentes molares de diboruro de titanio con la mezcla para formar un compuesto, presionando el compuesto en una loseta, y
- 30 calentar la loseta bajo aluminio fundido desde una temperatura inicial de 700°C para producir el cátodo, en donde el óxido de boro y el dióxido de titanio reaccionan para convertirse completamente en diboruro de titanio in situ.
- 35 4. El método de la reivindicación 3, en donde el óxido de boro, el aluminio, el óxido de titanio y el diboruro de titanio se proporcionan cada uno como materiales en partículas.
5. El método de la reivindicación 4, en donde los materiales en partículas tienen un tamaño medio de partícula de 45 µm o menos.
- 40 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3-5, en donde la loseta se prensa a temperatura ambiente.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 3-6, en donde la loseta tiene un espesor de 2 cm a 10 cm.