

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 946 463**

51 Int. Cl.:

C25C 3/22 (2006.01)

C25C 3/06 (2006.01)

C25C 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.05.2020** **PCT/EP2020/064778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2020** **WO20245015**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.05.2020** **E 20729057 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023** **EP 3980583**

54 Título: **Proceso y planta combinada para el tratamiento de óxidos de carbono producidos durante la fabricación de aluminio**

30 Prioridad:

05.06.2019 EP 19178470

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2023

73 Titular/es:

BASF SE (33.3%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE;
THYSSENKRUPP AG (33.3%) y
THYSSENKRUPP INDUSTRIAL SOLUTIONS AG
(33.3%)

72 Inventor/es:

SCHEIFF, FREDERIK;
LEDUC, MARC;
BODE, ANDREAS;
BUEKER, KARSTEN y
ANTWEILER, NICOLAI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 946 463 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).

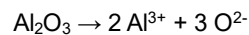
DESCRIPCIÓN

Proceso y planta combinada para el tratamiento de óxidos de carbono producidos durante la fabricación de aluminio

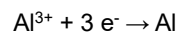
La presente invención se refiere a un proceso para tratar una corriente de gases de escape producida en una planta de producción de aluminio por reducción electrolítica de óxido de aluminio en la masa fundida, utilizando al menos un ánodo hecho de un material que contiene carbono, cuya corriente de gases de escape contiene óxidos de carbono debido a la reducción del óxido de aluminio por medio del carbono. También es un objeto de la presente invención proporcionar una planta combinada que comprenda un dispositivo de electrólisis para la producción de aluminio mediante reducción electrolítica de óxido de aluminio, al menos un dispositivo para la transferencia de calor en el que al menos una primera corriente parcial de la corriente de gases de escape que contiene óxidos de carbono procedente de la planta para la producción de aluminio se enfríe a una temperatura inferior, y al menos un dispositivo para purificar y/o acondicionar la corriente de gases de escape procedente de la planta para la producción de aluminio.

Estado de la técnica

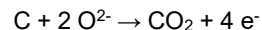
El aluminio se produce principalmente por electrólisis de sales fundidas mediante el proceso Hall-Heroult. En este proceso, una mezcla eutéctica de la criolita mineral de aluminio de bajo punto de fusión ($\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$) y el óxido de aluminio de alto punto de fusión (corindón) se somete a electrólisis de sal fundida, reduciendo el óxido de aluminio. En la masa fundida, el óxido de aluminio se disocia en sus iones.



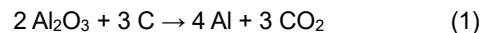
Los iones de aluminio de la masa fundida migran hacia el cátodo, donde aceptan electrones y se reducen a átomos de aluminio.



Los iones de oxígeno negativos O^{2-} migran hacia el ánodo, desprenden electrones en exceso y reaccionan con el carbono del ánodo para formar monóxido de carbono y dióxido de carbono, que escapan en forma de gases.



La ecuación de reacción global para el proceso Hall-Heroult es la siguiente



Durante la reducción del óxido de aluminio a aluminio, se producen grandes cantidades de dióxido de carbono (CO_2) y monóxido de carbono (CO). Además de estos dos gases, se emiten dióxido de azufre (SO_2) y fluoruro de hidrógeno (HF). El tetrafluoruro de carbono (CF_4), el hexafluoroetano (C_2F_6), el hexafluoruro de azufre (SF_6) y el tetrafluoruro de silicio (SiF_4) también son relevantes en términos de cantidad a bajas concentraciones de oxígeno. Los componentes CO_2 , CO y SO_2 son el resultado de la combustión del ánodo. El coque de petróleo calcinado utilizado en la transformación del petróleo crudo en combustibles contiene azufre, dependiendo de la calidad, en un intervalo de, por ejemplo, 1 a 7 % en peso. En muchos casos, los gases de escape de la producción de aluminio se liberan a la atmósfera [Aarhaug et al, "Aluminium Primary Production Off-Gas Composition and Emissions: An Overview", JOM, Vol. 71, No. 9, 2019]. En el caso de las emisiones de SO_2 y HF , no deben superarse determinados valores límite admisibles. Además, las emisiones de gases nocivos para el clima están cada vez más reguladas. Aproximadamente el 7% del consumo mundial de energía industrial y el 2,5% de los gases de efecto invernadero antropogénicos son atribuibles a la producción de aluminio. En el ciclo de vida de la producción de aluminio primario, pueden producirse hasta 20 kg equivalentes de CO_2 /kg de aluminio. Las emisiones de CO_2 en Alemania ascendieron a aproximadamente 1 millón de toneladas equivalentes de dióxido de carbono en 2018 (Emisiones de gases de efecto invernadero 2018 (VET_Report 2018)). Los hidrocarburos perfluorados (PFK) se forman por un aumento de la tensión que se produce cuando hay muy poco óxido de aluminio (Al_2O_3) disuelto. Por lo tanto, las estrategias para reducir las emisiones del proceso Hall-Heroult para la producción de aluminio revisten un gran interés económico y medioambiental.

La bibliografía contiene estudios sobre la separación y utilización del dióxido de carbono contenido en la corriente de gases de escape procedente de la electrólisis en sal fundida del óxido de aluminio. Sin embargo, las concentraciones comparativamente bajas de dióxido de carbono en la corriente de gases de escape son críticas con respecto a la viabilidad económica de dicho uso. La corriente de gases de escape está compuesta por los gases de escape de la electrólisis de sales fundidas y el aire ambiente. Una estrategia bien conocida para la concentración es la reducción de la ventilación de la celda, que conduce a una mayor concentración de CO_2 pero también provoca una mayor temperatura de la celda y de los gases de escape.

El documento EP 2 660 358 A2 describe un procedimiento para la producción electrolítica de aluminio a partir de óxido de aluminio según el procedimiento Hall-Heroult, en el que las partículas de polvo que se producen en la celda de electrólisis y los gases de escape, que contienen en particular fluoruro de hidrógeno, dióxido de azufre y dióxido de carbono, se extraen a través de un canal de extracción y se introducen en un dispositivo de tratamiento de gases. Allí,

los gases de escape se ponen en contacto con un absorbente en forma de óxido de aluminio, que reacciona con el fluoruro de hidrógeno y el dióxido de azufre, y las partículas formadas en el proceso se separan mediante un dispositivo de filtrado. Las partículas de polvo que arrastran los gases de escape también se separan en el proceso. A continuación, el dióxido de azufre restante puede separarse en un dispositivo de lavado con agua de mar o cal. El dióxido de carbono también puede separarse mediante un proceso de lavado, utilizando una solución de carbonato de amonio. El dióxido de carbono separado se elimina en este proceso conocido y el gas de escape purificado se libera al medio ambiente. Se puede utilizar un intercambiador de calor para enfriar la corriente de gases de escape del dispositivo de electrólisis, en el que el aire ambiente o el agua de refrigeración de una masa de agua se utiliza como medio de refrigeración. Una corriente parcial de los gases de escape enfriados de este modo puede volver a introducirse en la celda de electrólisis.

El documento EP 2 360 296 A1 describe un estado de la técnica similar al del documento anteriormente mencionado. Se describe un proceso para la producción electrolítica de aluminio en el que los gases de escape de la electrólisis se extraen, se liberan de polvo y gases nocivos y se enfrían, por lo que, tras la limpieza y el enfriamiento, una corriente parcial de los gases de escape limpiados y enfriados se devuelve a la celda de electrólisis. En este proceso conocido, sin embargo, no está previsto que los óxidos de carbono contenidos en los gases de escape de la celda de electrólisis se reciclen, en el sentido de que estos gases sirvan como reactivos para una síntesis posterior de sustancias químicas valiosas. Más bien, el dióxido de carbono se considera un residuo que hay que eliminar y que, tras su compresión, se vierte en una mina en desuso.

El documento DE 197 57 148 A1 también describe un proceso para la producción de aluminio por electrólisis en masa fundida a partir de óxido de aluminio, en el que los componentes polvorientos y el fluoruro de hidrógeno se eliminan del gas de escape mediante un material absorbente. Esto produce fluoruro de aluminio, que puede devolverse a la masa fundida. El tratamiento de los óxidos de carbono contenidos también en el gas de escape de la electrólisis en masa fundida no se describe en este documento.

El objeto de la presente invención es proporcionar un proceso o una planta combinada del tipo mencionado al principio, en el que se crea la posibilidad de alimentar óxidos de carbono producidos durante la producción electrolítica de aluminio al menos parcialmente a una utilización económicamente útil.

Otra tarea consistía en dar un uso razonable a los gases de escape producidos durante la producción de ánodos.

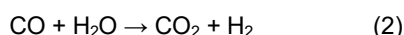
La solución al problema mencionado se proporciona mediante un proceso del tipo mencionado al principio con las características de la reivindicación 1 o una combinación de sistemas con las características de la reivindicación 16.

Según la invención, al menos una corriente parcial de los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se purifica y/o acondiciona y se hace reaccionar con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono y/o metano o se mezcla con una corriente de hidrógeno y posteriormente se alimenta para su utilización en una reacción química o biotecnológica.

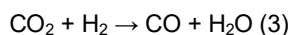
En el contexto de un desarrollo ulterior preferente del procedimiento según la invención, existen aquí en particular tres posibilidades alternativas. Según una primera variante, los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape pueden introducirse en un dispositivo en el que se lleva a cabo una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, en la que al menos una parte del dióxido de carbono reacciona con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono, produciendo así una corriente de gas de síntesis.

Por "gas de síntesis" en sentido estricto se entienden las mezclas de gases producidas industrialmente que contienen hidrógeno y monóxido de carbono, además de otros gases. Dependiendo de la proporción de hidrógeno y monóxido de carbono en la mezcla gaseosa, pueden obtenerse diferentes productos a partir del gas de síntesis, por ejemplo combustibles líquidos según el proceso Fischer-Tropsch con una proporción de hidrógeno y monóxido de carbono de 1 - 2 : 1, alcoholes como el metanol o el etanol en una proporción de aproximadamente 2 : 1, o metano o gas natural sintético (GNS) mediante reacción de metanación en una proporción aproximada de 3 : 1.

La llamada reacción de desplazamiento del gas de agua se utiliza normalmente para reducir el contenido de monóxido de carbono en el gas de síntesis y producir más hidrógeno. Esto se hace de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción:



La reacción antes mencionada (2) es una reacción de equilibrio que procede en sentido inverso cuando se modifican las condiciones de reacción, por ejemplo cuando se aumenta la temperatura. Esta reacción inversa se denomina aquí reacción inversa de desplazamiento del gas de agua y corresponde a la ecuación de reacción que se reproduce a continuación:

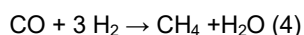


En un perfeccionamiento preferente del procedimiento según la invención, la reacción (3) antes mencionada puede utilizarse para convertir una parte del dióxido de carbono producido durante la electrólisis en sal fundida del óxido de

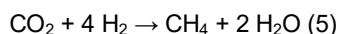
aluminio en monóxido de carbono con ayuda de hidrógeno, que se obtiene, por ejemplo, por pirólisis de hidrocarburos o procede de otra fuente, en monóxido de carbono con ayuda de hidrógeno, obtenido, por ejemplo, por pirólisis de hidrocarburos o procedente de otra fuente, para generar de este modo más monóxido de carbono y proporcionar un gas de síntesis que tenga una mayor proporción de monóxido de carbono con un contenido simultáneamente reducido de dióxido de carbono, de modo que esta mezcla de gas de síntesis tenga una composición especialmente adecuada para conversiones posteriores específicas.

Por ejemplo, si la proporción de monóxido de carbono con respecto al dióxido de carbono en la mezcla de gas de síntesis es relativamente alta, la mezcla de gas de síntesis puede utilizarse según una variante preferente de la presente invención, por ejemplo, junto con hidrógeno en una planta química o biotecnológica.

Una segunda variante preferente del procedimiento según la invención prevé que en un dispositivo se lleve a cabo una reacción de Sabatier, en la que el dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono se convierten en metano por reacción con hidrógeno. Según esta reacción que lleva el nombre del químico francés Paul Sabatier, la reacción del monóxido de carbono con el hidrógeno sigue la ecuación de reacción que se indica a continuación:



Del mismo modo, el dióxido de carbono puede reaccionar con el hidrógeno según la ecuación de reacción que se indica a continuación:



El metano así obtenido puede servir como portador de energía y almacenarse, por ejemplo, o utilizarse como educto en una planta química o biotecnológica para la síntesis de otros productos químicos valiosos.

Según una tercera variante preferente de la invención, los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se alimentan a un dispositivo en el que se mezclan con una corriente de hidrógeno. Dicha mezcla contiene entonces monóxido de carbono e hidrógeno, por ejemplo, y también forma un gas de síntesis que puede utilizarse como corriente de gas de alimentación en una planta química o biotecnológica.

Un desarrollo adicional preferente del proceso según la invención prevé que al menos una corriente parcial de gases de escape de la planta para la producción de aluminio se trate primero en un primer dispositivo para la purificación y/o acondicionamiento del gas de escape antes de que la corriente de gases de escape se alimente al dispositivo en el que se lleva a cabo la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua o la reacción de Sabatier o se mezcla el gas de escape con hidrógeno. En un dispositivo de este tipo puede llevarse a cabo, por ejemplo, la eliminación de los componentes gaseosos del gas de escape de la planta de producción de aluminio que son perjudiciales para el medio ambiente o dificultan la conversión posterior, como el fluoruro de hidrógeno o el dióxido de azufre. En este dispositivo, por ejemplo, los componentes gaseosos pueden lavarse de los gases de escape o las partículas sólidas pueden eliminarse mediante filtración o adsorción. Sin embargo, en este dispositivo también pueden añadirse gases, por ejemplo, si resulta ventajoso variar la composición de la mezcla de gases de escape para el posterior proceso de conversión con el fin de obtener productos químicos valiosos.

Según una primera posibilidad dentro del ámbito de un desarrollo ulterior preferente de la invención, al menos una corriente parcial, por ejemplo una segunda corriente parcial, de la corriente de gases de escape se enfría primero a una temperatura más baja en un dispositivo para la transferencia de calor después de salir de la planta para la producción de aluminio y sólo entonces se alimenta al dispositivo mencionado para la purificación y/o acondicionamiento del gas de escape. Este enfriamiento puede tener lugar, por ejemplo, para la transferencia de calor en un intercambiador de calor, de modo que la energía contenida en los gases de escape calientes pueda utilizarse, por ejemplo, en otras zonas de la planta para calentar una corriente de material.

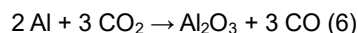
Alternativamente, o también adicionalmente, al menos una -- en el caso de la variante descrita anteriormente, posiblemente primero -- corriente parcial de los gases de escape de la planta para la producción de aluminio también puede ser alimentado al dispositivo para la purificación y/o acondicionamiento del gas de escape sin enfriamiento previo. De este modo, la corriente de gases de escape también puede dividirse y una corriente parcial de la corriente de gases de escape puede refrigerarse primero y otra corriente parcial de la corriente de gases de escape puede utilizarse sin refrigerar. Alternativamente, toda la corriente de gases de escape se puede utilizar sin refrigerar o toda la corriente de gases de escape se puede refrigerar antes de seguir procesándola.

Un desarrollo adicional preferente de la invención prevé que al menos una primera corriente parcial de la corriente de gases de escape que contiene óxidos de carbono procedente de la planta para la producción de aluminio se devuelva a esta planta.

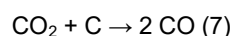
Esta corriente parcial de gases de escape que se devuelve a la planta puede ser una corriente de gases de escape previamente enfriado a una temperatura inferior en un dispositivo de transferencia de calor. Esta medida tiene la ventaja de que los componentes de la corriente de gases de escape procedentes del aire ambiente se sustituyen por una recirculación de la corriente de gases de escape procedentes de la celda de reducción, por lo que los dos

componentes dióxido de carbono y monóxido de carbono se acumulan en la corriente de gases de escape de la celda de electrólisis.

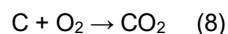
Los componentes esenciales de la corriente de gases de escape de la celda de electrólisis en la electrólisis de sal fundida de óxido de aluminio son los componentes dióxido de carbono y monóxido de carbono, que resultan de la combustión anódica de los ánodos hechos de carbono. Los ánodos están formados por coque de petróleo calcinado o carbón de pirólisis y, normalmente, brea como aglutinante, y se cuecen, por ejemplo, en hornos de cuba u hornos rotatorios que utilizan energía. Los ánodos acabados se utilizan en la electrólisis Hall-Heroult para producir aluminio utilizando criolita y energía. Los gases de escape de la celda de reducción proceden esencialmente de la reducción electrolítica del óxido de aluminio a aluminio según la ecuación de reacción (1) reproducida anteriormente, además de la reoxidación del aluminio según la ecuación (6) reproducida a continuación:



de la reacción de Boudouard entre gases primarios de CO_2 y carbono anódico según la ecuación de reacción (7) que se reproduce a continuación:



y una importante quemadura del ánodo debida al oxígeno atmosférico por encima del baño electrolítico según la ecuación de reacción (8) reproducida a continuación:



Estadísticamente, por ejemplo, el desglose del consumo de carbono del ánodo es el siguiente:

Mecanismo	Consumo de ánodos, % en peso
$2 \text{ Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ C} \rightarrow 4 \text{ Al} + 3 \text{ CO}_2$	66 - 76
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ y $2 \text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ CO}$	8 - 15
$\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2 \text{ CO}$	5 - 6
Polvo	0,3
$2 \text{ Al} + 3 \text{ CO}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{ CO}$	7 - 8
Pirólisis	0,2
Azufre, impurezas metálicas y residuos de ánodos reciclados	3,5 - 4,5
Consumo neto de carbono/ kg C/t Al	400 - 450

El quemado del ánodo debido al oxígeno atmosférico causa una parte significativa del consumo total con un consumo de carbono de aproximadamente 8 % en peso a aproximadamente 15 % en peso. Además, debido a la dilución de los gases de escape con el aire ambiente, la separación de los gases de efecto invernadero es costosa. Según la presente invención, se propone preferentemente el reciclado parcial de la corriente de gases de escape. La reacción de CO_2 y CO con el carbono del ánodo está cinéticamente muy limitada en los actuales tiempos de residencia de la fase gaseosa. La consecuencia es un quemado del ánodo muy reducido y una concentración de los componentes CO_2 y CO en la corriente de gases de escape de la celda de reducción. Para ello, la corriente de gases de escape se enfría preferentemente a una temperatura inferior en un intercambiador de calor y se recicla parcialmente. Por ejemplo, dependiendo del tipo de utilización posterior prevista, parte de la corriente de gases de escape puede reutilizarse después de enfriarse o transferirse a la siguiente parte de la planta sin enfriarse. En función de la composición de la corriente de gases de escape, puede ser necesario purificarla y acondicionarla.

En particular, cuando se crea una red de plantas que comprende, por un lado, áreas de plantas en las que tiene lugar la pirólisis de hidrocarburos, por ejemplo la pirólisis de metano para la producción de ánodos, y, por otro lado, áreas de plantas en las que tiene lugar la electrólisis de sales fundidas para la producción de aluminio, los óxidos de carbono producidos durante la producción de aluminio y, en su caso, los gases de escape producidos durante la producción de ánodos pueden utilizarse de forma razonable en proximidad espacial al lugar donde se producen.

Según un desarrollo adicional preferente del procedimiento según la invención, una corriente de gas de síntesis obtenida a partir de la corriente de gases de escape de la celda de electrólisis se utiliza preferentemente para la producción de metanol, al menos un alcohol y/o al menos otro producto químico valioso. Se entiende por otros productos de valor químico los compuestos orgánicos a base de carbono de prácticamente cualquier tipo, que pueden producirse a partir de gases de síntesis como, por ejemplo, olefinas, aldehídos, éteres, etc., mediante procedimientos de fabricación conocidos per se, o también combustibles o mezclas de combustibles como, por ejemplo, gasolina o gasóleo o gases ricos en energía como, por ejemplo, metano u otros hidrocarburos superiores gaseosos o líquidos y similares.

Ya se ha mencionado anteriormente que el hidrógeno suministrado para la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua o la reacción de Sabatier o para mezclarse con los óxidos de carbono de los gases de escape puede producirse, por ejemplo, mediante pirólisis de hidrocarburos, en particular metano o gas natural. Otra ventaja de esta variante del proceso es que el carbono de pirólisis producido durante la pirólisis de hidrocarburos, en particular metano o gas natural, también puede utilizarse para producir ánodos para la producción electrolítica de aluminio. Una ventaja particular del carbón de pirólisis sobre el coque de petróleo calcinado convencional es que casi no contiene azufre, lo que reduce drásticamente las emisiones de azufre.

Si, según una variante preferente del procedimiento, se prevé una refrigeración de al menos una corriente parcial de los gases de escape, entonces surge además la ventaja de que en el dispositivo para la transferencia de calor a través de la corriente de gases de escape se puede calentar al mismo tiempo una corriente de gas que contiene metano, en particular una corriente de gas de alimentación, que se utiliza para la pirólisis del hidrocarburo, en particular de metano o gas natural, de modo que en este punto la energía contenida en los gases de escape se puede utilizar en el procedimiento.

Una posible variante del procedimiento según la invención prevé que la corriente de gases de escape que contiene dióxido de carbono y monóxido de carbono obtenida tras la purificación y el acondicionamiento se utilice directamente de forma química. Alternativamente, se añade hidrógeno a la corriente de gases de escape antes de que tenga lugar la utilización química de la mezcla de gases. También de forma alternativa, la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua antes mencionada puede utilizarse para aumentar primero el contenido de monóxido de carbono y la corriente de gas de síntesis obtenida entonces puede convertirse en una planta química o biotecnológica en productos químicos como, por ejemplo, metanol, alcoholes superiores u otros productos de valor químico. Según otra variante alternativa del proceso, una parte o la totalidad del monóxido de carbono y/o una parte o la totalidad del dióxido de carbono pueden convertirse en metano en una reacción de Sabatier.

Es además un objeto de la presente invención proporcionar una planta combinada que comprenda un dispositivo de electrólisis para la producción de aluminio por reducción electrolítica fundida de óxido de aluminio utilizando al menos un ánodo hecho de un material que contiene carbono, al menos un dispositivo para la transferencia de calor, en el que al menos una corriente parcial de la corriente de gases de escape que contiene óxidos de carbono procedente de la planta para la producción de aluminio se enfría a una temperatura inferior, la planta combinada según la invención comprende además al menos un reactor para convertir la corriente de gases de escape con hidrógeno en gas de síntesis y/o metano y/o un dispositivo para mezclar la corriente de gases de escape con hidrógeno para su posterior utilización en una planta química o biotecnológica para la producción de metanol, al menos un alcohol y/o al menos otro producto químico valioso.

Un concepto de planta de este tipo tiene la ventaja de que la corriente de gases de escape procedente de la electrólisis en masa fundida del óxido de aluminio puede utilizarse de varias maneras dentro de una red de varios componentes de una planta. Por un lado, los óxidos de carbono contenidos en los gases de escape se utilizan para producir, por ejemplo, un gas de síntesis o una mezcla de gases que contenga metano, que es adecuado para la producción de productos químicos valiosos. Además, el calor contenido en la corriente de gases de escape puede utilizarse para la transferencia de calor en la que se precalienta una corriente de gas de alimentación para la pirólisis de hidrocarburos, mediante la cual esta pirólisis produce a su vez hidrógeno que puede mezclarse con el gas de síntesis o utilizarse para la reacción de Sabatier. Además, el carbono de pirólisis procedente de la pirólisis de los hidrocarburos puede utilizarse dentro de la red de la planta en la producción de los ánodos para la electrólisis de sales fundidas.

Los hidrocarburos volátiles producidos durante la fabricación del ánodo (véase, por ejemplo, Aarhaug et al, "A Study of Anode Baking Gas Composition", Light Metals 2018, pp 1379-1385), especialmente metano, benceno y aromáticos polinucleares, pueden reciclarse ventajosamente en el reactor para la pirólisis de hidrocarburos. Por ejemplo, estos hidrocarburos volátiles se alimentan desde el dispositivo de producción de ánodos (1) al reactor de pirólisis de hidrocarburos (21) a través de una línea (27), o estos hidrocarburos volátiles se mezclan al reactor de pirólisis de hidrocarburos (21) a través de una línea (27) de la línea de alimentación (22) de metano u otros hidrocarburos.

Los hidrocarburos perfluorados, PFK, que pueden estar presentes en los gases de escape del ánodo, se convierten en fluoruro de hidrógeno en la pirólisis del metano. El fluoruro de hidrógeno se elimina ventajosamente de la corriente de gas, por ejemplo adsorbiéndolo/absorbiéndolo con la ayuda de Al_2O_3 o $\text{Al}(\text{OH})_3$. El adsorbente cargado de flúor se añade ventajosamente a la masa fundida de criolita y el flúor circula así.

En este contexto, la planta combinada según la invención comprende preferentemente además un dispositivo al que se alimentan los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape, en el que se lleva a cabo una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, en la que al menos una parte del dióxido de carbono reacciona con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono, produciendo así una corriente de gas de síntesis, o en la que se lleva a cabo una reacción de Sabatier en la que el dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono se convierten en metano por reacción con hidrógeno, o en la que los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se mezclan con una corriente de hidrógeno.

Además, la planta combinada según la invención comprende preferentemente al menos dos líneas independientes entre sí, en las que por medio de la primera línea se puede suministrar por un lado una primera corriente de gases de escape enfriada en el dispositivo para la transferencia de calor y, de forma independiente, por medio de la segunda línea se puede suministrar directamente desde la planta para la producción de aluminio una segunda corriente de gases de escape no enfriada al dispositivo para su purificación y/o acondicionamiento. Esta posible variante constructiva de la planta integrada según la invención crea la posibilidad de utilizar sólo parcialmente la energía térmica contenida en la corriente de gases de escape en el intercambio de calor para calentar otra corriente de gas de alimentación, mientras que la energía térmica contenida en la corriente parcial no refrigerada del gas de escape, que puede utilizarse directamente para producir una mezcla de gas de síntesis o una mezcla de gas que contenga metano tras su purificación y acondicionamiento, puede utilizarse en el proceso de síntesis y utilización posterior.

A continuación, la presente invención se describe con más detalle mediante realizaciones con referencia al dibujo adjunto. Esto se nota:

Las figuras 1 y 2 muestran un diagrama de planta simplificado de una planta según la invención para el tratamiento de una corriente de gases de escape producida durante la producción de aluminio por reducción electrolítica de óxido de aluminio en la masa fundida.

A continuación se hace referencia a las figuras 1 y 2, y sobre la base de esta representación esquemáticamente simplificada, se explica con más detalle una variante de realización ejemplar del procedimiento según la invención, así como una combinación de sistemas que puede utilizarse en el procedimiento. En el dibujo sólo se muestran, a modo de ejemplo, los componentes esenciales de dicha red. La red de plantas comprende una fuente de hidrógeno, en particular un reactor de pirólisis 21, en el que se lleva a cabo una pirólisis de hidrocarburos, por ejemplo de metano. Para ello, se suministra metano a este reactor de pirólisis 21 o a un dispositivo más complejo que comprenda dicho reactor de pirólisis a través de una línea de suministro 15 y se suministra energía al reactor 21 a través de un dispositivo 22 con el fin de llevar el metano a la temperatura de, por ejemplo, más de 800 ° C necesaria para la pirólisis. En el reactor de pirólisis 21, el hidrógeno y el carbono de pirólisis se producen por descomposición pirolítica. El hidrógeno se alimenta desde el reactor 21 a otro reactor 20 a través de la línea 23 mediante, por ejemplo, una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua o una reacción de Sabatier, que se explicará con más detalle más adelante. El carbono de pirólisis producido en el reactor de pirólisis 21 se alimenta a través de un dispositivo de alimentación 3 a un dispositivo 1 en el que se producen ánodos para la electrólisis en masa fundida 7 a partir del carbono de pirólisis según el proceso Hall-Heroult. En principio, sería posible producir ánodos a partir de carbono de pirólisis puro. Sin embargo, es preferente utilizar mezclas de coque de petróleo calcinado, mezclar el carbón de pirólisis con el coque de petróleo y prensar esta mezcla en ánodos tras la adición de brea, que luego se hornean. Los hidrocarburos volátiles producidos durante la fabricación del ánodo se devuelven al reactor de pirólisis 21 a través de una línea 27.

Un aglutinante, por ejemplo brea, se alimenta al dispositivo 1 mencionado anteriormente, que puede ser, por ejemplo, un horno de cuba o un horno rotatorio, a través de otro dispositivo de alimentación 2, y los electrodos (ánodos) así producidos en el dispositivo 1 se transportan a continuación a través de otro dispositivo de alimentación 5 desde el dispositivo 1 hasta la planta 7 en la que tiene lugar la electrólisis de sal fundida de óxido de aluminio. Este sistema 7 se alimenta con los demás reactivos necesarios para la electrólisis de sales fundidas a través de diversos dispositivos de alimentación 6, que aquí se muestran de forma esquemáticamente simplificada sólo mediante una simple línea, a saber, por un lado, el óxido de aluminio, criolita, que se utiliza para bajar el punto de fusión de los sólidos que se van a fundir, así como la energía necesaria para llevar esta mezcla de sólidos a la temperatura de fusión del eutéctico, que suele ser de unos 950 ° C. Por otro lado, el eutéctico se calienta hasta el punto de fusión del eutéctico. A continuación, en esta planta 7 se produce aluminio como producto, que puede descargarse de la planta a través del dispositivo de descarga 8. Además, la oxidación de los ánodos constituidos por carbono pirolítico en el sistema 7 produce una mezcla gaseosa de dióxido de carbono y monóxido de carbono en una proporción que depende de diversos parámetros durante la electrólisis del óxido de aluminio. Esta mezcla de gases puede, por ejemplo, descargarse del sistema 7 a través de una primera línea 9 y alimentarse a un intercambiador de calor 10 en el que tiene lugar el enfriamiento de la mezcla de gases. El intercambio de calor tiene lugar en intercambio con el metano o gas natural, que se suministra a través de la línea 15, se precalienta de este modo y se suministra al reactor de pirólisis 21 a través de la línea 15a. Los gases de escape enfriados entran entonces en la línea 11. Esto puede verse como un ejemplo de integración energética en una red de plantas según la invención, aunque también existen aquí posibilidades alternativas.

Aguas abajo del intercambiador de calor 10, la corriente de gases 11 se divide ahora, alimentando una primera corriente parcial a través de la línea 12 representada en líneas discontinuas al dispositivo 16 para purificar y acondicionar los gases de escape. Por otra parte, una segunda corriente parcial de los gases de escape enfriados se

devuelve a través de la línea 13 a la planta 7 en la que tiene lugar la electrólisis de sal fundida del óxido de aluminio, por lo que los gases de escape de la celda de electrólisis se enriquecen con óxidos de carbono.

Una vez que la corriente de gases de escape ha sido purificada y acondicionada en el dispositivo 16, la mezcla de gas se alimenta a través de la línea 19 a un reactor 20 en el que se puede llevar a cabo una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua o, por ejemplo, una reacción de Sabatier. En el caso más sencillo, puede darse alternativamente el caso de que la parte de la planta designada 20 sea meramente un dispositivo mezclador en el que la corriente de gas procedente de la línea 19 que contiene los óxidos de carbono se mezcla con hidrógeno procedente de la línea 23.

Por ejemplo, la reacción inversa de desplazamiento del gas de agua llevada a cabo en el reactor 20, que procede según la ecuación de reacción (3) reproducida anteriormente, sirve para reducir la proporción de dióxido de carbono en la mezcla gaseosa y para aumentar la proporción de monóxido de carbono en la mezcla gaseosa. Para ello, se alimenta hidrógeno al reactor 20 a través de la línea 23, que reacciona con la mezcla de gases de la planta 7 para la electrólisis en masa fundida, por lo que la mezcla de gases que contiene óxidos de carbono se alimenta al reactor 20 a través de la línea 19, que conecta el dispositivo 16 para purificar y acondicionar los gases de escape al reactor 20. En el dispositivo 20 se produce una mezcla gaseosa que contiene, entre otros, monóxido de carbono e hidrógeno y que, por tanto, es adecuada como gas de síntesis. Este gas de síntesis se alimenta a través de la línea 24 a una planta química o biotecnológica 25 en la que se pueden sintetizar sustancias químicas valiosas como metanol, alcoholes superiores o similares mediante procedimientos conocidos per se. El producto así obtenido puede descargarse de la planta 25 a través de la línea 26.

Alternativamente, también puede llevarse a cabo una reacción de Sabatier en el reactor, por ejemplo, en la que el dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono contenidos en la corriente de gas suministrada desde la línea 19 se hacen reaccionar con hidrógeno para formar metano. Para ello se utiliza hidrógeno, que se alimenta al reactor 20 a través de la línea 23. El metano producido de esta manera puede ser alimentado a través de la línea 24 a una planta química o biotecnológica 25 donde puede ser procesado posteriormente como se ha descrito anteriormente, o también puede ser descargado y almacenado si es necesario.

Una tercera alternativa posible consiste en que el dispositivo 20 sea un simple dispositivo mezclador al que se alimenta la corriente de gases de la línea 19 que contiene óxidos de carbono de los gases de escape e hidrógeno a través de la línea 23 para obtener una mezcla de gases que a su vez sea adecuada para síntesis posteriores de sustancias químicas valiosas, como compuestos orgánicos, en el dispositivo químico o biotecnológico 25.

Una variante alternativa de la invención prevé que se omita el intercambiador de calor 10 y que los gases de escape de la electrólisis en masa fundida se introduzcan directamente, o sólo una corriente parcial de los mismos, desde la planta 7 a través de la línea 14 que se muestra en líneas discontinuas en la figura 1, y por tanto sin refrigerar, en el dispositivo 16 para su purificación y acondicionamiento. En este dispositivo se pueden llevar a cabo diversos procesos de limpieza y, además, se pueden alimentar diversas corrientes de material al dispositivo 16 a través de la línea 17 con el fin de limpiar la corriente de gases de escape de la electrólisis en masa fundida 7, es decir, para eliminar los componentes no deseados, por ejemplo, mediante procesos de lavado y/o a través de dispositivos de filtrado. Además, a través de la tubería 17 también se pueden suministrar corrientes de materiales, como gases adicionales, para modificar específicamente de esta manera la composición de la mezcla de gases en el dispositivo 16, de modo que resulte una composición modificada que conduzca a una mezcla de gases ventajosa para las reacciones y etapas de síntesis posteriores en el reactor 20 y/o en la planta química o biotecnológica 25. Los componentes que se eliminan de la corriente de gases de escape en el dispositivo 16 pueden descargarse del dispositivo 16 a través de la línea 18.

Lista de signos de referencia

1 Horno de cuba u horno rotatorio

2 Dispositivo de alimentación de brea y, en su caso, coque de petróleo u otras fuentes de carbono

3 Dispositivo de alimentación de carbón de pirólisis

4 Dispositivo para el suministro de energía

5 Dispositivo de alimentación de ánodos

6 Dispositivo para el suministro de energía

7 Electrólisis en masa fundida de óxido de aluminio

8 Descarga de aluminio

9 Corriente de gases de escape

10 Dispositivo de transferencia de calor

- 11 Corriente de gases de escape
- 12 Corriente de gases de escape
- 13 Recirculación de gases de escape
- 14 Corriente de gases de escape no refrigerados
- 5 15 Metano suministrado
- 15 a Línea para metano precalentado
- 16 Dispositivo de depuración y acondicionamiento
- 17 Entrada
- 18 Salida
- 10 19 Corriente de gas de óxidos de carbono
- 20 Reacción inversa de desplazamiento del gas de agua
- 21 Pirólisis de hidrocarburos, reactor de pirólisis
- 22 Dispositivo de alimentación de energía
- 23 Línea de hidrógeno
- 15 24 Mezcla de gases de síntesis
- 25 Planta química o biotecnológica
- 26 Línea de salida del producto
- 27 Línea de hidrocarburos volátiles

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para el tratamiento de una corriente de gases de escape producida en una planta de producción de aluminio por reducción electrolítica de óxido de aluminio en la masa fundida, utilizando al menos un ánodo hecho de un material que contiene carbono, y que debido a la reducción del óxido de aluminio por medio del carbono comprende óxidos de carbono, **caracterizado porque** al menos una corriente parcial de los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se purifica y/o acondiciona, se hace reaccionar con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono y/o metano o se mezcla con una corriente de hidrógeno y posteriormente se alimenta para su utilización en una reacción química o biotecnológica.
2. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se alimentan a un dispositivo (20) en el que se lleva a cabo una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, en la que al menos una proporción del dióxido de carbono se hace reaccionar con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono, produciendo así una corriente de gas de síntesis (24).
3. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se alimentan a un dispositivo (20) en el que se lleva a cabo una reacción de Sabatier en la que el dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono se convierten en metano por reacción con hidrógeno.
4. El proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se alimentan a un dispositivo (20) en el que se mezclan con una corriente de hidrógeno (23).
5. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** al menos una corriente parcial (14) de gases de escape procedentes de la planta (7) de producción de aluminio se alimenta sin enfriamiento previo al dispositivo (16) para la purificación y/o acondicionamiento de los gases de escape.
6. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** al menos una corriente parcial (12), en particular una segunda corriente parcial (12), de la corriente de gases de escape (11), después de salir de la planta para la producción de aluminio, se enfría primero a una temperatura inferior en un dispositivo (10) para la transferencia de calor y a continuación se alimenta al dispositivo (16) para la purificación y/o acondicionamiento del gas de escape.
7. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** al menos una primera corriente parcial (13) de la corriente de gases de escape (9) que contiene óxidos de carbono de la planta (7) para producir aluminio se devuelve a esta planta
8. El proceso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** después de salir de la planta, la corriente de gases de escape (9) se enfría primero a una temperatura inferior en un dispositivo (10) para la transferencia de calor y al menos una primera corriente parcial (13) de la corriente de gases de escape (11) enfriada se devuelve a la planta (7) para la producción de aluminio.
9. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** una corriente de gases de escape (9) que contiene los óxidos de carbono procedentes de la planta (7) para la producción de aluminio se enfría primero a una temperatura inferior en un dispositivo (10) para la transferencia de calor y esta corriente de gas enfriado se divide entonces en al menos dos corrientes parciales (12, 13), de las cuales una corriente parcial (12) se alimenta al dispositivo (16) para purificar y/o acondicionar el gas de escape, mientras que otra corriente parcial (13) se devuelve a la planta (7) para la producción de aluminio.
10. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** una corriente de gas de síntesis (24) generada en el dispositivo (20), o una corriente mixta de óxidos de carbono e hidrógeno, o una corriente de gas que contiene metano se alimenta posteriormente a una planta química o biotecnológica (25).
11. El proceso según la reivindicación 10, **caracterizado porque** la corriente de gas de síntesis (24), o corriente mixta de óxidos de carbono e hidrógeno, o corriente de gas que contiene metano se utiliza en la planta química o biotecnológica (25) para la producción de metanol, al menos un alcohol y/o al menos otro producto de valor químico.
12. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** el hidrógeno alimentado al dispositivo (20) se produce por pirólisis de hidrocarburos, en particular metano o gas natural.
13. El proceso según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el carbono de pirólisis resultante de la pirólisis de hidrocarburos, en particular metano o gas natural, se utiliza para producir ánodos para la producción electrolítica de aluminio.

14. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque** una corriente de gas que contiene metano (15), en particular una corriente de gas de alimentación para pirólisis de metano, se calienta en el dispositivo (10) de transferencia de calor mediante la corriente de gases de escape (9).
- 5 15. El proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, **caracterizado porque** los hidrocarburos volátiles producidos durante la producción del ánodo se devuelven a través de una línea (27) al reactor para la pirólisis de los hidrocarburos (21).
- 10 16. Una planta integrada que comprende un dispositivo de electrólisis (7) para la producción de aluminio por reducción electrolítica fundida de óxido de aluminio utilizando al menos un ánodo hecho de un material que contiene carbono, al menos un dispositivo (16) para purificar y/o acondicionar la corriente de gases de escape (12, 14) de la planta (7) para la producción de aluminio, **caracterizada porque** la planta integrada comprende además al menos un reactor para la reacción de la corriente de gases de escape con hidrógeno para formar gas de síntesis y/o para formar metano y/o un dispositivo para mezclar la corriente de gases de escape con hidrógeno para su posterior utilización en una planta química o biotecnológica (25) para producir metanol, al menos un alcohol y/o al menos otro producto químico de valor.
- 15 17. La planta integrada según la reivindicación 16, **caracterizada porque** comprende al menos un dispositivo (10) de transferencia de calor en el que al menos una corriente parcial (13) de la corriente de gases de escape (9) que contiene óxidos de carbono procedentes de la planta (7) de producción de aluminio se enfría a una temperatura inferior.
- 20 18. La planta integrada según la reivindicación 16 ó 17, **caracterizada porque** comprende además un dispositivo (20) al que se alimentan los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape, en el que se lleva a cabo una reacción inversa de desplazamiento del gas de agua, en la que al menos una parte del dióxido de carbono reacciona con hidrógeno y se reduce a monóxido de carbono, produciendo así una corriente de gas de síntesis (24), o en la que se lleva a cabo una reacción de Sabatier en la que el dióxido de carbono y/o el monóxido de carbono se convierten en metano por reacción con hidrógeno, o en la que los óxidos de carbono contenidos en la corriente de gases de escape se mezclan con una corriente de hidrógeno (23).
- 25 19. La planta integrada según una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, **caracterizada porque** comprende al menos dos líneas independientes, donde una primera corriente de gases de escape (12) que ha sido enfriada en el dispositivo (10) para la transferencia de calor puede ser transportada por medio de la primera línea e, independientemente del mismo, una segunda corriente de gases de escape sin enfriar (14) puede ser transportada por medio de la segunda línea directamente desde la planta (7) para producir aluminio al dispositivo (16) para purificación y/o acondicionamiento.
- 30

Figura 1

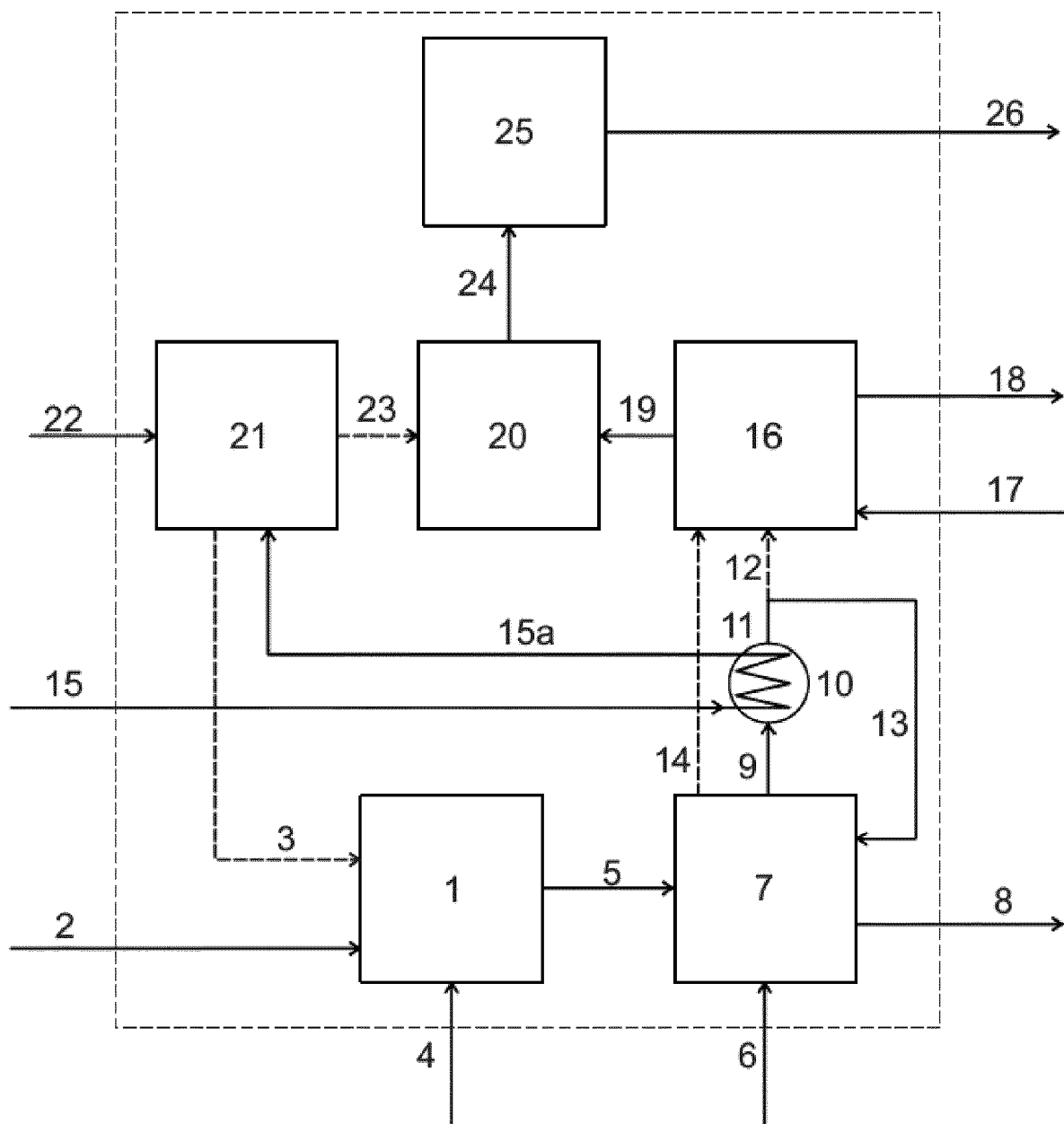


Figura 2

