

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 915 668**

51 Int. Cl.:

C10B 55/00 (2006.01)

C10B 47/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.08.2018** **PCT/EP2018/073509**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.03.2020** **WO20043314**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.08.2018** **E 18762837 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2022** **EP 3810726**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de un producto de coquización**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
24.06.2022

73 Titular/es:
MAX AICHER GMBH & CO. KG (100.0%)
Teisenbergstrasse 7
83395 Freilassing, DE

72 Inventor/es:
AICHER, MAX;
KRÜGER, KLAUS y
VAN BENNEKOM, ANDRE

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 915 668 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

Procedimiento para la fabricación de un producto de coquización

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un producto de coquización formado por solidificación de un material portador de carbono que está previsto para el uso en la producción de metales, aleaciones metálicas y productos metalúrgicos o como producto intermedio para la fabricación de elementos de grafito y que presenta una geometría próxima a la dimensión final y monolítica y una densidad de al menos 1,4 g/cm³.
- 10 Los productos de coquización del tipo fabricado y de la naturaleza de acuerdo con la invención se utilizan, por ejemplo, como ánodos en la producción de aluminio o como electrodos en la fundición o tratamiento metalúrgico de aceros en hornos de arco eléctrico y en hornos de reducción.
- 15 Una visión general del estado actual de la técnica en el campo de la fabricación de electrodos para el tratamiento metalúrgico de metales o aleaciones metálicas se encuentra en artículo escrito por Rick Adams, Wilhelm Frohs, Hubert Jäger y Keith Roussel "Graphite Electrode and Needle Coke Development", publicado por la American Carbon Society en 2007, que está disponible para su descarga en el enlace [http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2007_D031\(K\).pdf](http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2007_D031(K).pdf).
- 20 En consecuencia, para la fabricación de productos de coquización del tipo que nos ocupa en este caso, el carbón se proporciona en forma sólida, generalmente como coque. La fabricación del coque se efectúa de manera en sí conocida a este respecto por regla general a partir de residuos resultantes del refinado del petróleo crudo u otros procedimientos petroquímicos. A este respecto, los portadores de carbono que pueden ser coquizados como, por ejemplo, los residuos producidos durante la destilación de petróleo o portadores de carbono similares, se someten a un proceso de coquización. Alternativamente, se utiliza brea de alquitrán de hulla como producto de partida para la coquización. Si es necesario, el llamado coque verde se somete a un proceso de calcinación para eliminar los hidrocarburos volátiles aún presentes en particular en el coque de petróleo.
- 25 El llamado coque de aguja se utiliza normalmente para aplicaciones en las que se exige una gran capacidad de carga mecánica con una expansión térmica simultánea mínima como, por ejemplo, en la fundición o el tratamiento metalúrgico del acero en un horno de arco eléctrico. Este representa el máximo nivel de calidad y solo puede fabricarse con un mayor esfuerzo (DE 10 2004 035 934 A1). Para las aplicaciones en las que se exigen menos requisitos en cuanto a la capacidad de carga mecánica o el comportamiento de expansión térmica, el costoso coque de aguja puede sustituirse parcial o totalmente por un tipo de coque más económico o por uno de los otros portadores de carbono (por ejemplo, carbón antracita).
- 30 El coque se muele hasta alcanzar una granulometría apta para el consumo de la que se suelen separar ocho fracciones de grano mediante cribado. Normalmente, el coque de diferentes fracciones de grano se mezcla para formar una mezcla de granos de coque con una distribución de tamaño de grano que se considera óptima con respecto a las propiedades del elemento de grafito que se desea ajustar. Normalmente, a este respecto se producen mezclas que consisten en un tercio de polvo y dos tercios de grano, para garantizar una densidad suficiente. En este sentido, se supone que el polvo de coque rellena los huecos existentes entre los granos de coque. A la mezcla respectiva pueden añadirse aditivos como, por ejemplo, óxido de hierro. El óxido de hierro minimiza la expansión térmica irreversible del coque ("puffing") que se produce durante los posteriores tratamientos térmicos cuando el azufre aún presente en el
- 35 coque es expulsado de la red de carbono.
- 40 La mezcla de granos, normalmente precalentada para reducir los tiempos de proceso, se mezcla con un aglutinante como, por ejemplo, brea de alquitrán, ácido esteárico o mezclas de estos aglutinantes, para formar una masa pastosa y homogénea plásticamente deformable cuya proporción de aglutinante suele ser del 20 al 24 % en peso. La masa de carbono-aglutinante obtenida, que también se denomina "masa verde" en la jerga técnica, se convierte en el llamado "compacto verde" mediante prensado, extrusión, vibración o apisonado: Durante esta operación de moldeo, la temperatura es inferior a la temperatura de mezcla, por lo que en este punto hay una masa muy viscosa.
- 45 La continuación, los compactos verdes se calientan lentamente hasta alcanzar una temperatura de entre 800 y 950 °C en ausencia de oxígeno. Durante este proceso de combustión, parte del aglutinante se descompone en gas, que debe escapar del compacto verde. Este desarrollo de gases provoca un calentamiento que progresa lentamente porque, de lo contrario, la presión del gas que se genera en el compacto verde podría provocar la formación de grietas y, de manera concomitante, la inestabilidad del elemento de carbono o grafito que se va a fabricar.
- 50 A continuación, los compactos verdes se calientan lentamente hasta alcanzar una temperatura de entre 800 y 950 °C en ausencia de oxígeno. Durante este proceso de combustión, parte del aglutinante se descompone en gas, que debe escapar del compacto verde. Este desarrollo de gases provoca un calentamiento que progresa lentamente porque, de lo contrario, la presión del gas que se genera en el compacto verde podría provocar la formación de grietas y, de manera concomitante, la inestabilidad del elemento de carbono o grafito que se va a fabricar.
- 55 Dependiendo del sistema de aglutinante utilizado, durante el proceso de cocción se pierde aproximadamente un tercio de la masa del aglutinante utilizado. La desgasificación del aglutinante del compacto verde deja cavidades en el producto intermedio obtenido tras la cocción a través de las cuales el producto intermedio presenta una densidad reducida. Esta por regla general no basta para la fabricación de elementos de carbono o grafito de los cuales se exige una alta conductividad eléctrica y una alta resistencia como, por ejemplo, de electrodos de grafito para la fusión o el tratamiento de aceros. Por lo tanto, el producto intermedio obtenido tras la primera cocción suele someterse a la llamada "impregnación" antes de su posterior procesamiento. Para ello, se introduce a presión en el producto
- 60
- 65

intermedio un agente impregnante calentado que presenta una viscosidad inferior a la del aglutinante utilizado originalmente, normalmente brea de alquitrán, para rellenar los poros existentes en él. A continuación, el producto intermedio se vuelve a cocer. A este respecto, parte del agente de impregnación inyectado previamente se evapora, con el resultado de que el producto intermedio presenta en cada caso inevitablemente poros abiertos que no están llenos de carbono, incluso después de una etapa de impregnación. En consecuencia, la operación de impregnación debe repetirse si es necesario hasta que el producto intermedio presenta la densidad necesaria para su posterior procesamiento.

Para su posterior procesamiento para convertirse en un elemento de grafito de máxima calidad, el producto intermedio se somete a un proceso de grafitización. A este respecto, calentándolo hasta aproximadamente 2800 °C, el carbono contenido en el producto intermedio se convierte en grafito, que se caracteriza por una ordenación cada vez más tridimensional de los átomos de carbono. Normalmente, se utiliza en este caso el llamado "proceso Acheson" o el más económico "proceso Castner", la llamada grafitización longitudinal (LWG). Mediante un contenido lo más bajo posible de azufre y nitrógeno del material de partida y la consiguiente menor tendencia al hinchamiento, se favorece el proceso y el éxito de la grafitización. El efecto negativo del nitrógeno y el azufre que aún contiene el producto intermedio, como se ha mencionado, puede reducirse también mediante aditivos adecuados, como óxido de hierro, o el control selectivo de temperatura durante la grafitización.

Los procedimientos que se basan en el denominado "proceso de Söderberg" (véase, por ejemplo, US 1,440,724 A, US 1,640,735 A) evitan el esfuerzo que supone la fabricación de electrodos de grafito con la conformación de un compacto verde, la cocción del compacto verde hasta convertirse en un producto intermedio y el proceso de grafitización.

En un diseño de este procedimiento descrito en el documento US 3,365,533 A, un material portador de carbono pastoso consistente en una mezcla de coque granular y destilado de alquitrán líquido que sirve de aglutinante se rellena en una carcasa tubular de un electrodo que se introduce con un extremo en la cámara de horno de un horno de reducción (horno de arco) para la fusión/reducción, por ejemplo, de fósforo, tántalo o ferromanganeso a partir de minerales. La carcasa del electrodo está formada por un acero al carbono eléctricamente conductor. Se aplica una corriente a la carcasa del electrodo que se transmite al material portador de carbono relleno en la carcasa. De este modo, se enciende un arco eléctrico en la cámara del horno mediante el cual las temperaturas en la zona del extremo del electrodo que se adentra en la cámara del horno se elevan a más de 2000 °C. Como resultado, se crea un gradiente de temperatura en el material portador de carbono contenido en la carcasa del electrodo mediante el cual el material portador de carbono pastoso de la zona superior del electrodo se mantiene fundido a unos 200 °C. En la dirección del extremo del electrodo asociado a la cámara del horno, la temperatura del soporte de carbono aumenta continuamente. A este respecto, los compuestos de hidrocarburos contenidos en el material de carbono se descomponen en el intervalo de temperatura de 400 °C a 600 °C. Los gases liberados de este modo deben poder escapar en dirección del extremo superior del electrodo que se adentra en la cámara del horno. Al mismo tiempo, el carbono procedente de los compuestos de hidrocarburos debe llenar los espacios libres entre los granos de coque. Con creciente aproximación a la punta del electrodo que se adentra en la cámara del horno, este proceso continúa hasta del material portador de carbono aparece la punta del electrodo, que se adentra en la cámara del horno como un cuerpo sólido y compacto. En el funcionamiento de fusión, el electrodo se consume y debe ser empujado desde arriba para mantener el arco eléctrico en la cámara del horno.

En otra variante del procedimiento de Söderberg descrita en el documento DE 600 01 106 T2, también se dispone en un horno para fundir una aleación de acero un electrodo con un recipiente cilíndrico que está guiado con su extremo superior abierto a través de la pared del horno. El recipiente está formado por un acero inoxidable conductor. A través de su extremo superior abierto, el recipiente se alimenta con una masa de electrodos no cocida. En su camino hacia el extremo inferior del recipiente, que también está abierto, la masa de electrodos se licúa por el calor suministrado a través de aire caliente guiado en una zona central alrededor del recipiente de electrodos hasta que llega a la zona de una disposición en forma de placa situada junto a la abertura de salida inferior del recipiente para acoplar una corriente eléctrica. Como consecuencia de las elevadas temperaturas que imperan en la zona de la punta del electrodo que se adentra en la cámara del horno, la masa del electrodo también se cuece "in situ" allí. El filamento de electrodo sólido así cocido de la masa de electrodos se transporta continuamente desde la abertura de salida inferior del recipiente a la cámara del horno y sirve como electrodo para el suministro de la energía eléctrica por medio de la cual se mantiene en marcha el arco eléctrico y, por tanto, el proceso de fusión en el horno. Tampoco se aborda en este sentido el problema de garantizar una determinada densidad del elemento de grafito producido de este modo, como el ajuste de determinadas propiedades mecánicas o de otro tipo que son relevantes para el uso de los productos de coquización a los que se refiere la invención.

Además del estado de la técnica descrito anteriormente, por el documento US 4.472.245 A se conoce un procedimiento para el tratamiento térmico de materiales carbonizables, como la madera, el papel, el plástico, el caucho, sustancias minerales que contienen hidrocarburos, petróleo de esquisto y arena bituminosa, con el objetivo es producir gas a partir de las materias primas. Para ello, el material que se ha de carbonizar se introduce a granel en la cámara de horno de un horno eléctrico de cuba a través de una abertura de llenado. En la cámara del horno se adentra un primer electrodo alineado verticalmente y soportado por la tapa del horno que llega con su zona final al relleno del material que se ha de tratar contenido en la cámara del horno. Un segundo electrodo está dispuesto en la base de la cámara

del horno. Cuando se aplica una tensión eléctrica a los electrodos, una corriente eléctrica atraviesa el material introducido en el horno, que se calienta de esta manera. El gas que se genera a este respecto, que es en particular H_2 y CO , se extrae del horno a través de aberturas. Los productos residuales resultantes en forma de cenizas sueltas o coque de pirólisis suelto se extraen a través de una abertura practicada en la base del horno.

Además, por el documento US 2008/256852 A1 se conoce un procedimiento de refinado de petróleo en varias etapas en el que una mezcla de carbón y aceite se coquiza en una segunda etapa de refinado. Para ello, la mezcla de carbón y aceite se introduce en una coquización retardada y se calienta. A este respecto, se genera un producto de carbono como subproducto que debe ser adecuado para su uso como ánodo en la fabricación de aluminio. Más detalles sobre el modo en que se realiza del procedimiento coquización no se exponen a este respecto.

Por último, por el documento US 4,106,996 A se conoce un procedimiento para mejorar la resistencia mecánica del coque en el que una mezcla ("licor") de carbón finamente molido y aceite con un contenido de aceite del 5 - 30 % en peso se conforma primero en briquetas a 100 °C y luego en pellets redondos. Estos pellets se introducen en un horno de coquización en el que se carbonizan bajo la influencia de una corriente de gas caliente que pasa por los pellets a través de unas aberturas situadas en la base del horno.

Partiendo del estado de la técnica anteriormente expuesto, se ha establecido el objetivo de presentar un procedimiento con el que se pueda fabricar de manera económica un producto de coquización que, debido a su alta densidad, pueda servir para su uso directo en la producción de metales, aleaciones metálicas y productos metalúrgicos o como producto intermedio para la fabricación de los correspondientes elementos de grafito cuyas propiedades cumplan los más elevados requisitos.

La invención ha conseguido este objetivo mediante el procedimiento indicado en la reivindicación 1.

En las reivindicaciones dependientes se indican configuraciones ventajosas de la invención y a continuación se explican en detalle, al igual que el concepto general de la invención.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un producto de coquización comprende en consecuencia las siguientes etapas de trabajo:

a) puesta a disposición de un recipiente que encierra un espacio interior y comprende una abertura de llenado para el llenado de un material portador de carbono fluido o vertible en el espacio interior, así como un equipo calefactor para calentar el material portador de carbono relleno en el espacio interior del recipiente;

b) introducción del material portador de carbono a través de la abertura de llenado en el espacio interior del recipiente, comprendiendo el material portador de carbono un componente de carbono coquizable, así como, opcionalmente, componentes de carbono sólidos en particular coquizables y, también opcionalmente, aditivos que sirvan para ajustar las propiedades del material portador de carbono;

c) calentamiento del material portador de carbono llenado en el espacio interior del recipiente por medio del equipo calefactor a una temperatura de coquización, manteniéndose el material portador de carbono calentado a la correspondiente temperatura de coquización en cada caso a la temperatura de coquización hasta que el material portador de carbono mantenido a la temperatura de coquización se solidifica por coquización en el producto de coquización;

- teniendo lugar, durante la etapa de trabajo c), un movimiento relativo orientado a lo largo del eje longitudinal del recipiente entre el material portador de carbono calentado en cada caso y el equipo calefactor,

- cubriendo el calor emitido por el equipo calefactor en cada caso solo un volumen parcial -que se extiende por una sección parcial determinada de la altura del espacio interior del recipiente- del material portador de carbono llenado en el espacio interior,

y

- o bien el material portador de carbono llenado en el espacio interior del recipiente permanece inmóvil mientras la zona de calentamiento se mueve partiendo de la base dispuesta abajo en dirección de la gravedad en sentido opuesto a la dirección de la gravedad hacia el extremo superior del recipiente,

o

- el equipo calefactor está dispuesto estacionariamente y el material portador de carbono llenado en el recipiente es movido relativamente al equipo calefactor, moviéndose o bien el recipiente con el material portador de carbono llenado en su interior a lo largo del equipo calefactor estacionario o estando prevista en la base del recipiente una abertura de descarga por medio de la cual se extrae el producto de coquización continuamente del recipiente como un filamento formado por el material portador de carbono respectivamente solidificado (etapa de trabajo e)); y

d) descargándose del recipiente el gas que se escapa del material portador de carbono durante el calentamiento y el mantenimiento (etapa c));

e) extracción del producto de coquización fuera del recipiente.

Para refinar aún más los productos de coquización fabricados de acuerdo con la invención, completando las etapas de trabajo a) - e) necesarias de acuerdo con la invención, en particular para aumentar la calidad de los productos grafitizados, también pueden recorrerse opcionalmente en cada caso las siguientes etapas de trabajo después de la etapa de trabajo e):

f) cocción del producto de coquización;

g) impregnación del producto de coquización con un agente de llenado líquido basado en carbono y nueva cocción a continuación del producto de coquización impregnado;

h) producción de un producto de grafito mediante grafitización del producto de coquización.

A diferencia de los procedimientos convencionales, en los que se utiliza un producto granular de partida que se convierte en una masa moldeable mediante la mezcla con un aglutinante para formar un compacto verde que luego se somete a un tratamiento de coquización, el procedimiento de acuerdo con la invención parte de un producto inicial fluido, en concreto un material portador de carbono, cuyo componente esencial es un portador de carbono líquido o licuable, pudiendo contener el material portador de carbono también componentes sólidos de carbono y otros componentes sólidos o líquidos (aditivos) sin perder a este respecto, sin embargo, su carácter fluido.

A este respecto, se utilizan como aditivos, por ejemplo, óxido de hierro u óxido de titanio para reducir el efecto de hinchamiento, una fuente de boro, como boro puro o carburo de boro, para mejorar la estructura cristalina y reducir así el coeficiente de dilatación térmica, o fibras de carbono o grafito, que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas y también a reducir el coeficiente de dilatación térmica.

Para fabricar un producto de coquización cuyas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas cumplan los requisitos más exigentes, se utiliza como material portador de carbono, por tanto, un producto rico en carbono y coquizable que ya es líquido a temperatura ambiente o que se lleva a un estado fluido mediante el calentamiento y la consiguiente fusión, pero que, en cualquier caso, es líquido durante el proceso de coquización.

Los materiales portadores de carbono utilizados de acuerdo con la invención suelen proceder del procesamiento de petróleo de la fracción pesada, como residuos de la destilación del petróleo, de los derivados del alquitran de hulla, de la pirólisis en fase líquida (otros componentes orgánicos fluidos). También es concebible el uso de productos procedentes del procesamiento de biomasa, como celulosa, azúcar o almidón. A este respecto, los materiales anteriormente mencionados solo se indican en este caso a modo de ejemplo. Por supuesto, también pueden utilizarse para los fines de acuerdo con la invención otras sustancias que contengan carbono y que estén presentes en forma líquida o en una forma que pueda ser licuada por fusión y que pueda ser coquizada. Correspondientemente, el componente de carbono fluido o licuable del material portador de carbono se compone en particular al menos de un componente del siguiente grupo: "Residuos de la destilación del petróleo y de la utilización del carbón como, por ejemplo, alquitranes y sus derivados, brea, betún fluido, resinas y productos de la transformación de la biomasa, como celulosa, azúcar y almidón".

Como componente de carbono sólido, al menos un componente del siguiente grupo puede estar presente en el material portador de carbono utilizado de acuerdo con la invención: "coque presente en forma granular, carbón, betún en forma sólida, lignitos, carbón de antracita, grafito, sustancias procedentes del reciclaje de fibras de carbono", mencionándose estos materiales también solo a modo de ejemplo y pudiendo utilizarse para los fines de acuerdo con la invención, por supuesto, también otros residuos que contienen carbono y que están presentes en forma sólida y pueden ser coquizados.

Los productos de carbonización fabricados de acuerdo con la invención pueden utilizarse directamente como proveedores de carbono para aplicaciones en las que sirven como socios de reacción o electrodos para las reacciones químicas y electroquímicas. Un importante campo de aplicación en este caso es el uso en instalaciones para la fabricación de aluminio en las que los productos de coquización producidos de acuerdo con la invención pueden utilizarse como ánodos o cátodos, en particular como ánodos sin tengan que someterse a otras etapas de trabajo para cambiar su estructura o densidad.

Si se exigen mayores requisitos mecánicos, eléctricos y, en particular, térmicos a los productos de coquización de acuerdo con la invención, se pueden completar las etapas de trabajo opcionales f) - h) ya mencionados anteriormente a continuación de las etapas de trabajo a) - e) del procedimiento de acuerdo con la invención. De este modo, los productos de coquización generados de acuerdo con la invención pueden utilizarse como producto intermedio para la fabricación de elementos de grafito de alta calidad, como los que se requieren, por ejemplo, como electrodos en la fundición o el tratamiento metalúrgico de aceros en una acería eléctrica.

Al utilizar la invención como producto de partida un material portador de carbono formado por componentes predominantemente líquidos o licuables, es posible fabricar un producto de coquización con baja porosidad. En este sentido, mediante la manera de proceder de acuerdo con la invención se garantiza que se quede encerrada la menor cantidad posible de burbujas de gas en el producto de coquización obtenido. Las dimensiones del recipiente que determinan la forma del producto de coquización fabricado de acuerdo con la invención pueden seleccionarse a este respecto de tal modo que correspondan a la dimensión final adaptada al respectivo fin previsto, dado el caso, teniendo en cuenta cualquier margen de mecanización que pueda ser necesario.

El recipiente proporcionado de acuerdo con la invención puede estar fabricado de una chapa de acero suficientemente resistente a la temperatura, de una manera en sí conocida.

Para facilitar en la etapa de trabajo e) la extracción del producto de coquización terminado del recipiente, el recipiente puede estar cubierto con una capa deslizante al menos por secciones en sus superficies interiores que rodean el espacio interior del recipiente. Para ello, puede introducirse en el espacio interior del recipiente un revestimiento prefabricado por separado que se ajuste firmemente a la superficie interior del recipiente, o bien puede aplicarse directamente a la superficie interior en cuestión un revestimiento compuesto de un material adecuado. Como material para la superficie de deslizamiento, entra en consideración un material metálico ligero, en particular un material de aluminio, pero también una fina lámina de acero.

En la etapa de trabajo b) del procedimiento de acuerdo con la invención, el material portador de carbono fluido se introduce a través de la abertura de llenado del recipiente en el espacio interior del recipiente. A este respecto, la abertura de llenado puede estar formada por un tubo de llenado o similar que se guíe a través de una cubierta, una pared o una tapa del recipiente hacia el espacio interior que rodea.

Para aumentar la fluidez del componente de carbono líquido o fusible dado al recipiente de acuerdo con la invención, puede ser conveniente precalentar el componente de carbono en sí mismo o todo el material portador de carbono antes de llenarlo en el espacio interior del recipiente. El precalentamiento se realiza a este respecto preferentemente de tal modo que el componente de carbono fusible que, dado el caso, está presente y es atribuible al componente líquido ya esté licuado cuando entra en el recipiente. Sin embargo, el calentamiento también puede llevarse a cabo en el recipiente de tal manera que primero se establezca un estado líquido óptimo del material portador de carbono y luego comience el proceso de coquización.

De acuerdo con una primera variante, el llenado puede realizarse a este respecto de tal manera que la cantidad total de material portador de carbono que se va a coquizar se llene primero en el recipiente (etapa b)) y solo después del llenado se lleve a cabo el calentamiento a la temperatura de coquización y el mantenimiento a la temperatura de coquización (etapa c)), es decir, que el calentamiento del material de carbono solo comience después de que haya concluido el llenado del material portador de carbono (etapa de trabajo b)).

De acuerdo con una segunda variante también es posible comenzar ya con el calentamiento de un volumen parcial llenado en el recipiente de la cantidad total necesaria de material portador de carbono (etapa de trabajo c)) para la fabricación del producto de coquización mientras se sigue rellenando más material portador de carbono en el espacio interior (etapa de trabajo b)).

Mientras que la primera variante permite una conducción del proceso simplificada, la segunda variante permite la fabricación de productos de coquización particularmente densos y de alta calidad con un porosidad minimizada.

Las temperaturas de coquización establecidas de acuerdo con la invención durante el proceso de coquización (etapa de trabajo c)) son normalmente de 450 - 900 °C, pudiendo conseguirse de manera segura, a temperaturas de coquización de al menos 600 °C, una coquización completa en el sentido técnico dentro de un periodo de coquización práctico, incluso en el caso de productos de coquización de gran volumen.

Simultáneamente, mediante el ajuste de la temperatura de coquización en el intervalo de 450 - 900 °C, se garantiza que, durante el proceso, siempre esté disponible material portador de carbono suficientemente fluido para llenar automáticamente los poros creados por los procesos de desgasificación en los respectivos volúmenes parciales del material portador de carbono que se está carbonizando en cada caso con material portador de carbono que fluye. El material portador de carbono fluido, que rellena las aberturas y cavidades dejadas por el gas producido inevitablemente durante la coquización, asegura de acuerdo con la invención una densidad óptimamente alta del producto de coquización obtenido.

A este respecto, se ha demostrado que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, la conductividad eléctrica de los productos producidos de acuerdo con la invención se puede influir directamente ajustando la temperatura de coquización. Así, la conductividad eléctrica aumenta con el incremento de la temperatura de coquización. Por lo tanto, al ajustarse altas temperaturas de coquización, ya se pueden lograr conductividades eléctricas en el producto de coquización producido de acuerdo con la invención que permiten una grafitización directa u otro uso directo de estos productos después del proceso de coquización de acuerdo con la invención. Así, pueden utilizarse, por ejemplo,

productos fabricados de acuerdo con la invención directamente como ánodos o cátodos, en particular como ánodos, en la producción de aluminio.

Con una temperatura de coquización de al menos 650 °C, en particular al menos 700 °C, se produce una nueva reducción significativa de la resistencia eléctrica, obteniéndose resistencias óptimamente bajas de 10-50 Ohm y una conductividad eléctrica óptima asociada a ello a temperaturas de coquización de al menos 800 °C. A este respecto, una grafitización longitudinal del producto de coquización puede lograrse ya en el curso del proceso de acuerdo con la invención mediante un ajuste adecuado de la temperatura de coquización, que suele ser de al menos 800 °C.

A una temperatura de coquización superior al límite superior de 1200 °C, la conductividad ya no mejora, de tal modo que el intervalo de temperatura de coquización puede limitarse en la práctica a como máximo este límite superior.

Para que queden atrapadas en el coque el menor número posible de burbujas de gas, la invención prevé un régimen adecuado de temperatura y flujo, en particular al pasar por el intervalo de temperatura de 450 - 600 °C, para

a) asegurar que hay una cantidad suficiente de material portador de carbono líquido para garantizar el relleno automático de los poros creados,

b) al mismo tiempo, mantener la cantidad de material portador de carbono líquido lo más baja posible para favorecer la desgasificación y la eliminación de las burbujas de gas que se forman,

c) permitir que el proceso de coquización discurra rápidamente y

d) para evitar una coquización espontánea y una consiguiente "congelación" de las burbujas de gas.

El tiempo de coquización durante el cual se mantiene el material portador de carbono a la respectiva temperatura de coquización, depende directamente del volumen calentado en cada caso. En cualquier caso, el tiempo de coquización debe calcularse de forma que en cada caso el material portador de carbono mantenido a la temperatura de coquización esté completamente cocido en el sentido técnico al final del tiempo de coquización. El tiempo de coquización depende del volumen que se ha de cocer y, en caso de llenado sucesivo, del progreso del proceso de llenado. Los tiempos típicos de coquización para productos de coquización de gran volumen, como los electrodos, se sitúan en este caso en la práctica en entre 6 h a 96 h. Cuando se fabrican productos de coquización con volúmenes más pequeños o secciones transversales pequeñas, el tiempo de coquización puede ser también inferior a una hora.

Para reforzar la salida del gas que se genera en la coquización fuera del material portador de carbono, se puede aspirar la atmósfera presente en el espacio interior del recipiente. De esta manera, en el espacio interior del recipiente, por encima del material portador de carbono relleno en él, se genera una presión negativa que puede llegar hasta el vacío. Una presión absoluta adecuada para ello se sitúa en el intervalo de 1 a 50 hPa.

La manera de llenado del molde (etapa de trabajo b)) y del calentamiento (etapa de trabajo c)) se puede seleccionar en el procedimiento de acuerdo con la invención en función de los requisitos que se exigen de la distribución de densidad del producto de coquización fabricado de acuerdo con la invención. Por ejemplo, si hay un requisito de densidad máxima en las zonas de los bordes exteriores de los productos de coquización en un espesor suficiente y, por el contrario, se acepta una cierta porosidad residual en la zona del núcleo central, puede bastar si un equipo de calentamiento estacionario, que detecta el volumen total de material portador de carbono fluido llenado en el recipiente, está dispuesto en un recipiente estacionario. En este caso, el proceso de coquización avanza partiendo de la zona del borde del material portador de carbono adyacente a la superficie interior del recipiente, que es captada en primer lugar y con mayor intensidad por el calor generado por el equipo calefactor, en dirección de la zona nuclear del material portador de carbono. Las burbujas de gas creadas durante el proceso de coquización pueden escapar a este respecto a través de la zona nuclear del material portador de carbono, que permanece líquido durante un período de tiempo más largo. Al mismo tiempo, el material portador de carbono líquido sale de la zona nuclear líquida hacia los poros dejados por las burbujas de gas en la zona del borde en cada caso ya cocida, de tal modo que en el producto coquizado terminado se ajusta una zona de borde de densidad óptima y de considerable grosor. Únicamente en el último estadio de la coquización, en concreto cuando también de coquiza la zona nuclear central, pueden quedar atrapadas en ellas burbujas de gas. Sin embargo, el diámetro de la zona nuclear afectada por la porosidad así provocada es tan pequeño en comparación con el grosor de la capa de borde óptimamente densa del producto de coquización así fabricado de acuerdo con la invención que es despreciable en aplicaciones como, por ejemplo, electrodos para hornos de reducción.

Una porosidad minimizada en toda la sección transversal del producto de coquización fabricado de acuerdo con la invención y una densidad optimizada asociada a la misma pueden lograrse teniendo lugar durante la etapa de trabajo c) un movimiento relativo alineado a lo largo del eje longitudinal del molde en cada caso entre el material portador de carbono calentado y la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor. Este movimiento relativo puede ser continuo o gradual. En el caso de un movimiento relativo continuo, la velocidad de este movimiento también puede variar en función del progreso de la coquización del material portador de carbono. Del mismo modo, en el caso de un movimiento relativo gradual en el que la zona de calentamiento o el recipiente permanecen en cada caso durante un determinado tiempo en una posición hasta que la zona de calentamiento o el recipiente se desplazan a la siguiente

posición, el tiempo de exposición al calor del volumen de material portador de carbono abarcado en cada caso por la zona de calentamiento puede controlarse ajustando el tiempo de permanencia.

Moviendo la zona de calentamiento con respecto al material portador de carbono o el material portador de carbono con respecto a la zona de calentamiento, es posible conseguir que el proceso de coquización no solo progrese, como en la variante anteriormente explicada del procedimiento de acuerdo con la invención, desde el borde exterior hasta la zona nuclear central del volumen del material portador de carbono llenado en el espacio interior del recipiente que abarca en cada caso el equipo calefactor, pero al mismo tiempo también en la dirección del movimiento relativo. De este modo, se puede conseguir un aumento uniforme del volumen coquizado en cada caso del material portador de carbono en de toda la sección transversal, asegurando así que una alta densidad también está presente en la zona nuclear del producto coquizado obtenido de acuerdo con la invención.

De acuerdo con una primera variante de este diseño del procedimiento de acuerdo con la invención, el calor emitido en la zona de calentamiento por el equipo calefactor cubre en cada caso solo un volumen parcial -que se extiende por una sección parcial determinada de la altura del espacio interior del recipiente- del material portador de carbono llenado en el espacio interior, estando parado el material portador de carbono llenado en el espacio interior durante el calentamiento (etapa de trabajo c)), mientras que, por el contrario, la zona de calentamiento generada por el respectivo equipo calefactor se mueve partiendo de la base dispuesta abajo en dirección de la gravedad en sentido opuesto a la dirección de la gravedad hacia el extremo superior del recipiente. Las burbujas de gas que escapan del volumen parcial, calentado por el equipo calefactor a temperatura de coquización, del material portador de carbono contenido en el espacio interior del recipiente, en este diseño pueden escapar hacia arriba en contra de la gravedad a través del material portador de carbono fluido, que sale por encima del volumen parcial del material portador de carbono que se encuentra en cada caso en el proceso de coquización (etapa de trabajo c)) y está cubierto por el calor del equipo calefactor, mientras que al mismo tiempo, debido al efecto de la gravedad, el material portador de carbono líquido empuja con la presión gravitacional hacia las aberturas y cavidades dejadas por las burbujas de gas en el material portador de carbono ya cocido y las llena, de manera que se obtiene automáticamente un producto de coquización globalmente denso y en gran medida sin poros.

En este sentido, resulta particularmente ventajoso que, en el procedimiento de acuerdo con la invención, el llenado del recipiente y el calentamiento del volumen de material portador de carbono contenido en cada caso en el recipiente puedan tener lugar temporalmente al mismo tiempo. De este modo, la cantidad de material portador de carbono fluido que se encuentra por encima del volumen parcial cubierto en cada caso por el calor del equipo calefactor durante el proceso de coquización puede controlarse de tal modo que, por un lado, la distancia recorrida por las burbujas de gas a través del material portador de carbono todavía líquido sea óptimamente corta, pero, por otro lado, la columna de material portador de carbono fluido que pesa sobre el material portador de carbono ya coquizado sea tan grande que siempre haya una cantidad suficiente de material portador de carbono fluido por encima del volumen parcial de material portador de carbono ya coquizado y, de forma óptima, el empuje del material portador de carbono fluido en los poros del material portador de carbono ya coquizado sea reforzado por el propio peso del material portador de carbono aún líquido.

En el caso de un recipiente montado de forma estacionaria, el movimiento relativo entre la zona de calentamiento y el material portador de carbono contenido en el recipiente puede realizarse moviendo el equipo calefactor que genera la zona de calentamiento a lo largo del recipiente.

Alternativamente es posible, no obstante, también prever un equipo calefactor montado estacionariamente que se extienda por toda la longitud del volumen llenado en el recipiente de material portador de carbono y que esté dividido en dirección longitudinal del recipiente en varios segmentos de calentamiento. Así, estos pueden ser activados y desactivados consecutivamente de manera que se consiga un movimiento continuo o gradual de la zona de calentamiento generada por los segmentos de calentamiento del equipo calefactor a lo largo del recipiente.

En otra primera variante del procedimiento de acuerdo con la invención, el calor emitido en la zona de calentamiento por el equipo calefactor cubre también en cada caso solo un volumen parcial -que se extiende por una sección parcial determinada de la altura del espacio interior del recipiente- del material portador de carbono llenado en el espacio interior, estando dispuesto en este caso el equipo calefactor, sin embargo, de manera estacionaria, mientras que el material portador de carbono llenado en el recipiente se mueve relativamente a la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor. Básicamente, para ello el recipiente puede moverse con el material portador de carbono llenado en él a lo largo del equipo calefactor estacionario.

Sin embargo, en un diseño especialmente productivo de esta variante de procedimiento basada en un equipo calefactor estacionario, que además da como resultado productos de coquización óptimamente constituidos, el recipiente está montado en una posición estacionaria, estando prevista en la base del recipiente una abertura de descarga por medio de la cual se extrae el producto de coquización continuamente del recipiente como un filamento formado por el material portador de carbono respectivamente solidificado (etapa de trabajo e)). En este diseño, el recipiente está configurado a la manera de un molde de fundición. Simultáneamente, el equipo calefactor está montado en el recipiente de tal modo y la velocidad de descarga con la que se extrae el producto de coquización terminado como filamento de manera continua del recipiente se selecciona de tal modo que el material portador de carbono

llenado en el recipiente en el estado fluido se coquiza completamente en el sentido técnico en su camino a la abertura de descarga y se solidifica correspondientemente. Además del aumento de la productividad, existe en este caso también la ventaja particular de que el volumen de material portador de carbono fluido, que se encuentra en cada caso en el recipiente por encima del volumen parcial ya coquizado del material portador de carbono, puede ajustarse de tal forma que, por un lado, la distancia que deben recorrer las burbujas de gas que escapan del volumen parcial que se encuentra en el proceso de coquización (etapa de trabajo c)) sea corta y, por otro lado, se disponga siempre de suficiente material portador de carbono líquido para rellenar los poros dejados por las burbujas de gas en el material portador de carbono ya coquizado. El producto de coquización extraído del recipiente en forma de filamento puede enfriarse, opcionalmente, a un ritmo acelerado para permitir un rápido procesamiento posterior. A partir del filamento de coquización obtenido, se pueden cortar productos de coquización de la longitud deseada en cada caso.

En las variantes de realización en las que tiene lugar un movimiento relativo entre el material portador de carbono y la fuente de calor, la velocidad del movimiento relativo depende del diámetro o de la sección transversal del producto que se ha de fabricar. A este respecto, la velocidad disminuye proporcionalmente con el aumento del diámetro o del tamaño de la sección transversal debido al volumen de material portador de carbono cubierto en cada caso por la zona de calentamiento para el proceso de coquización. Cuando se generan electrodos cilíndricos con los diámetros habituales en la práctica, la velocidad del movimiento relativo entre la zona de calentamiento y el material portador de carbono contenido en el recipiente suele situarse en el intervalo de 0,025 - 1,5 m/h, en particular de 0,05 - 0,5 m/h.

La desgasificación (etapa de trabajo d)) del gas que escapa del material portador de carbono que se encuentra en el proceso de coquización (etapa de trabajo c)) puede ser asistida poniendo en movimiento el material portador de carbono contenido en el recipiente, al menos temporalmente. Para ello, se puede prever, por ejemplo, un equipo de vibración o similar que excite el material portador de carbono contenido en el recipiente para que vibre en su conjunto o en determinadas zonas, idealmente en el intervalo de 0,5 Hz a 50 kHz.

El equipo calefactor utilizado de acuerdo con la invención para calentar el material portador de carbono puede estar diseñado de tal modo que genere un perfil de temperatura determinado dentro del material portador de carbono contenido en el recipiente y cubierto en cada caso por el calor del equipo calefactor. Así, en particular en las variantes del procedimiento en las que tiene lugar un movimiento relativo entre la zona de calentamiento generada por el respectivo equipo calefactor y el material portador de carbono, puede ser útil, por ejemplo, hacer funcionar el equipo calefactor de tal manera que el nuevo volumen parcial de material portador de carbono que entra en cada caso en la zona de acción del equipo calefactor sea llevado lentamente a la temperatura de coquización respectiva, es decir, que la potencia de calentamiento que actúa sobre el respectivo volumen parcial de material portador de carbono aumente cuanto más entre el volumen parcial respectivo en la zona de influencia efectiva del equipo calefactor y cuanto más tiempo esté expuesto al calor emitido por el equipo calefactor.

El procedimiento de acuerdo con la invención genera productos de coquización que ya durante la coquización obtienen la geometría próxima a la dimensión final. Así, se suprimen las etapas de trabajo convencionales en la fabricación de electrodos de preparación del coque, mezcla, conformación y primera cocción y se abre la posibilidad de prescindir también de la impregnación y de una segunda cocción del producto de coquización fabricado de acuerdo con la invención para la producción de un producto final completamente grafitizado. Así, el procedimiento de acuerdo con la invención proporciona un producto de coquización de alta resistencia y densidad ya sin impregnación. Este se caracteriza por presentar una densidad media de al menos 1,4 g/cm³, pudiendo alcanzarse regularmente densidades de al menos 1,5 g/cm³.

Al realizarse en el procedimiento de acuerdo con la invención una estructura monolítica, próxima a la dimensión final, ya en el proceso de coquización, esta se caracteriza por su alta resistencia mecánica. Además, la expresión espacial de las propiedades fisicoquímicas del coque puede controlarse mediante la aplicación selectiva de calor. En particular, se puede lograr así una alta conductividad eléctrica en la dirección longitudinal y un bajo coeficiente de dilatación térmica.

A continuación, la invención se explica con más detalle mediante un dibujo que representa un ejemplo de realización. Muestran en cada caso esquemáticamente:

- las Figuras 1a - 1d un primer dispositivo para la fabricación de un producto de coquización en cuatro tiempos de funcionamiento temporalmente espaciados de la misma forma, en cada caso en una sección a lo largo del eje longitudinal del dispositivo;
- las Figuras 2a - 2d un segundo dispositivo para la fabricación de un producto de coquización en cuatro tiempos de funcionamiento temporalmente espaciados de la misma forma, en cada caso en una sección a lo largo del eje longitudinal del dispositivo;
- la Figura 3 un tercer dispositivo para la fabricación de un producto de coquización en una sección a lo largo del eje longitudinal del dispositivo;
- la Figura 4a un cuarto dispositivo para la fabricación de un producto de coquización en un procedimiento no de acuerdo con la invención en una sección a lo largo del eje longitudinal del dispositivo;
- la Figura 4b un producto de coquización fabricado en el dispositivo representado en la figura 4a en una sección longitudinal.

El dispositivo 1 para la fabricación de un producto de coquización VK mostrado en las figuras 1a - 1d comprende un contenedor 2 con su eje longitudinal L alineado verticalmente y formado al estilo de un tubo cilíndrico que está fabricado de un material resistente al calor, como un acero disponible comercialmente para este fin. El recipiente 2 encierra un espacio interior 3 que se ensancha en forma de embudo en una sección superior 4 hacia el borde superior del recipiente 2.

La forma cilíndrica y fina del espacio interior 3 se elige para que el producto de coquización VK fabricado en el dispositivo 1 presente una forma cilíndrica igualmente fina al final del proceso de coquización completado en el dispositivo 1 que se aproxime óptimamente a la forma que debe presentar el producto de coquización VK o el producto de grafito fabricado a partir de él. A este respecto, las dimensiones del producto de coquización VK pueden comprender un margen de mecanización que se requiera para una subsiguiente mecanización para dar al producto de coquización VK o a un producto de grafito fabricado a partir de él su precisión dimensional o su acabado superficial requeridos. Así, en este caso la forma cilíndrica representada por el espacio interior 3 del recipiente 2 se corresponde en su diseño y dimensiones con la forma que deben presentar los electrodos de grafito para poder ser utilizados en hornos de arco eléctrico de acerías. Asimismo, la forma del espacio interior 3 puede utilizarse para reproducir otras formas de productos de coquización como, por ejemplo, bloques formados por materiales portadores de carbono coquizados o similares. Así, su forma puede adaptarse de manera óptima a las condiciones de las instalaciones para la fabricación de aluminio, por ejemplo, si es necesario, incluyendo también el margen de mecanización requerido en cada caso.

Las superficies interiores del recipiente 2 que delimitan el espacio interior 3 pueden estar cubiertas como capa divisoria al menos por secciones con una fina capa deslizante 5 consistente, por ejemplo, en un material de aluminio que se aplique en forma de revestimiento prefabricado insertado en el espacio interior 3 o mediante un procedimiento de recubrimiento adecuado de una manera en sí conocida directamente a las secciones pertinentes de las superficies interiores.

La abertura presente en la parte superior del recipiente 2 está cerrada por una tapa extraíble 6.

Un tubo de llenado 7 para llenar el espacio interior 3 del recipiente 2 con un material portador de carbono fluido K es guiado a través de la tapa 6.

Adicionalmente, a través de la tapa 6 se conduce un tubo de aspiración 8 que está conectado a un equipo de evacuación que no se muestra en este caso y a través del cual se puede generar una presión negativa en el espacio interior 3 para aspirar los gases presentes en el espacio interior 3.

Con su parte inferior, el recipiente 2 se apoya sobre un elemento de base 9 que cierra el recipiente 2 en su lado inferior.

El dispositivo 1 comprende, además, un equipo calefactor 10 eléctrico y regulable que se coloca con sus espirales de calefacción 11 en forma anular y con holgura alrededor de la superficie exterior 12 del contenedor 2. La altura H10 del equipo calefactor 10 se corresponde con una pequeña fracción de la altura H3 del espacio interior 3 del recipiente 2. Por ejemplo, la altura H3 puede ser de hasta 15 m, mientras que la altura H10 suele ser de solo 1 m.

El equipo calefactor 10 es soportado por un equipo de ajuste 13 que está diseñado de manera en sí conocida para mover el equipo calefactor 10 en dirección vertical V a lo largo del recipiente 2. Para ello, el equipo de ajuste 13 puede presentar una guía lineal 14 alineada de manera axialmente paralela con respecto al eje longitudinal L, a lo largo del cual el equipo calefactor 10 se puede desplazar por medio un accionamiento lineal 15 del equipo de ajuste 13.

El dispositivo 1 comprende, además, un equipo 16 que está previsto para solicitar el material portador de carbono fluido K contenido en el espacio interior 3 del recipiente 2 con vibraciones en el intervalo de 0,5 Hz a 50 kHz. Para conseguir un efecto lo más intenso posible en el volumen en cada caso aún fluido y no coquizado del material portador de carbono K, el equipo de vibración 16 también puede ser soportado por el equipo de ajuste 13 y movido durante el proceso de coquización con el equipo calefactor 10 a lo largo del recipiente 2. A este respecto, el equipo de vibración 16 se sitúa preferentemente por encima del equipo calefactor 10 para provocar un efecto lo más óptimo posible del movimiento generado por él en el material portador de carbono K aún fluido.

Para fabricar un producto de coquización VK tipo columna, el espacio interior 3 del recipiente 2 se llena con material portador de carbono fluido K a través del tubo de llenado 7 hasta que el nivel SK del material portador de carbono K contenido en el espacio interior 3 se encuentre aproximadamente en la zona de transición entre la sección superior 4 en forma de embudo y la parte cilíndrica subyacente del espacio interior 3.

El equipo calefactor 10 se coloca en una posición inicial en el extremo inferior del recipiente cerca del elemento de base 9, durante el proceso de llenado.

Después de que el recipiente 2 se haya llenado con el material portador de carbono fluido K, se solicita el equipo calefactor 10, por ejemplo, con energía eléctrica, de manera que el volumen parcial del material portador de carbono K que se encuentra en cada caso en el área de influencia de la zona de calentamiento generada por el equipo

calefactor 10 se eleva gradualmente hasta una temperatura de coquización de 450 - 900 °C, en particular 650 - 850 °C. Como resultado del calentamiento, se inician procesos de descomposición en el volumen parcial así calentado por medio de los cuales se liberan gases aún contenidos en el material portador de carbono fluido K que suben en forma de burbujas de gas G en el material portador de carbono K en contra de la dirección de acción SR de la gravedad. El espacio liberado por los procesos de descomposición en el material portador de carbono K es sustituido por el material portador de carbono fluido K de la columna de material portador de carbono presente en el espacio interior 3 del recipiente 2, que automáticamente empuja hacia adelante como resultado del efecto de la gravedad. Este proceso se prolonga hasta que el volumen parcial calentado en cada caso por el equipo calefactor 10 en la zona de calentamiento que genera se haya coquizado completamente en el sentido técnico y haya adoptado una forma sólida. Dado que todas las cavidades que han quedado libres debido a la formación de gas han sido rellenadas en cada caso inmediatamente por el material portador de carbono fluido K que empujaba la densidad del volumen parcial así coquizado del material portador de carbono K es de al menos 1,4 g/cm³.

El desprendimiento de las burbujas de gas G del material portador de carbono K es, por un lado, reforzado mecánicamente por las vibraciones que se inducen por medio del equipo 16 en el material portador de carbono K. Por otro lado, la extracción de las burbujas de gas G del material portador de carbono K se promueve manteniendo en el espacio interior 3 del recipiente 2 a través del tubo de aspiración 8 una presión negativa que puede llegar hasta el vacío.

Dado que la coquización se produce por el calentamiento simétrico de los lados del espacio interior, la coquización procede del exterior al interior. Durante la coquización de la capa exterior, tanto en la zona del núcleo como en la capa que se encuentra por encima, hay material portador de carbono K líquido e inicialmente de baja viscosidad a través del cual pueden escaparse las burbujas de gas G y cerrarse así posibles poros. Esto permite una alta densidad del producto de coquización obtenido. Durante la coquización de la zona del núcleo, el material portador de carbono K puede fluir desde la capa superior. También en este caso se cierran así los poros.

Si, a pesar de ello, quedan atrapadas pequeñas burbujas de gas en la zona nuclear KB del producto de coquización VK, esto solo tiene una escasa influencia en las propiedades mecánicas, ya que el eje neutro de los productos de coquización VK en cada caso con forma de columna discurre a lo largo de la zona nuclear en cuestión y, por lo tanto, esta zona no está sometida a grandes tensiones de tracción o compresión durante su uso.

Después de que el volumen parcial del material portador de carbono K adyacente al elemento de base 9 se haya coquizado, el equipo calefactor 10, que sigue en modo de calentamiento, y con él el equipo de vibración 16, que también sigue activo, se desplazan mediante el equipo de ajuste 13 en contra de la dirección de acción SR de la gravedad por medio del accionamiento lineal 15 en un movimiento continuo a lo largo de la guía lineal 14 en dirección al extremo superior del contenedor 2.

La velocidad del movimiento ascendente del equipo calefactor 10 y del equipo de vibración 16 acoplado a él está dimensionada a este respecto de tal manera que el volumen parcial del material portador de carbono K que se encuentra en cada caso en la zona de influencia de la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor 10 se calienta gradualmente y, a continuación, se mantiene a la respectiva temperatura de coquización durante un tiempo de coquización suficiente para la coquización completa en el sentido técnico y la solidificación completa asociada. En la práctica, para ello se prevén generalmente velocidades de transporte del equipo calefactor 10 en el intervalo de 0,025 - 1,5 m/h, en particular de 0,05 - 0,5 m/h.

El movimiento del equipo calefactor 10 se mantiene hasta que también la sección superior del material portador de carbono K adyacente al nivel SK del material portador de carbono K se ha coquizado. El nivel SK del material portador de carbono K a este respecto ha bajado con respecto al estado recién llenado del espacio interior 3 del recipiente 2 debido al gas que ha escapado del material portador de carbono K y a la pérdida de volumen concomitante.

Después de que la zona superior BP del material portador de carbono K adyacente al nivel SK también esté coquizada y haya adoptado una forma sólida, se abre el recipiente 2 y se extrae del espacio interior 3 el producto de coquización VK formado en el espacio interior 3. El revestimiento o capa deslizante 5 presente en las superficies interiores del recipiente 2 adyacentes al espacio interior 3 facilita a este respecto la extracción del producto de coquización VK.

Si se pone de manifiesto que en la zona superior BP del producto de coquización VK no se ha alcanzado la densidad requerida de al menos 1,4 g/cm³, porque ya no queda en ese lugar durante la coquización suficiente material portador de carbono K disponible para rellenar los huecos dejados por las burbujas de gas G que se forman, la zona BP en cuestión se separa. Se puede reciclar para su reutilización moliéndose en partículas finas que pueden añadirse al material portador de carbono K como componentes sólidos de carbono que se proporcionan para la fabricación de otros productos de coquización VK en el dispositivo 1.

El producto de coquización VK así obtenido se somete para la fabricación de un electrodo de grafito como el que se requiere en una planta siderúrgica eléctrica, a un proceso de grafitización convencional para darle una estructura de grafito. Debido a la geometría monolítica, próxima a la dimensión final, ya obtenida con el dispositivo 1 de la manera descrita anteriormente después de la primera coquización, los procesos de molienda, mezcla y conformación

habituales en el procedimiento convencional quedan tan obsoletos como la correspondiente cocción inicial. Dependiendo de la densidad alcanzada del producto, la etapa de impregnación también puede omitirse. Si resulta que la densidad del producto de coquización obtenido VK no es suficiente, la impregnación también puede llevarse a cabo de forma convencional para aumentar la densidad antes de que el producto de coquización VK se transforme en el producto de grafito, es decir, en el electrodo de grafito.

El dispositivo 101 mostrado en las figuras 2a - 2d para la fabricación un producto de coquización VK se corresponde en su construcción con el dispositivo 1 mostrado en las figuras 1a - 1d, con la diferencia de que en el dispositivo 101, en lugar del tubo de llenado 7 montado de forma fija previsto en el dispositivo 1, se prevé un tubo de llenado en forma de lanza 107 que puede introducirse en el espacio interior 3 del recipiente 2 del dispositivo 101 y extraerse de él. La longitud máxima de inserción del tubo de llenado 107 está dimensionada a este respecto de tal modo que el tubo de llenado 107, cuando está completamente insertado en el espacio interior 3, termine justo por encima de la altura H10 a la que se extiende la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor 10 en la posición inicial del equipo calefactor 10 (figura: 2a). De este modo, se evitan los efectos negativos de las salpicaduras que pueden producirse durante el proceso de coquización.

Para fabricar un producto de coquización VK tipo columna en el dispositivo 101, el espacio interior 3 del recipiente 2 se llena con un volumen parcial de material portador de carbono fluido K a través del tubo de llenado 107 hasta que el nivel SK del material portador de carbono K contenido en el espacio interior 3 termina por encima de la altura H10 a la que se extiende la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor 10 en su posición inicial (figura 2a).

A continuación, este volumen parcial del material portador de carbono K que forma la sección inferior del producto de coquización VK que se va a fabricar se lleva a la temperatura de coquización de forma gradual y controlada en el dispositivo 1.

Con el inicio de la coquización, se suministra de forma casi continua más material portador de carbono fluido K, precalentado para su licuación si es necesario, a través del tubo de llenado 107, que se eleva en una cantidad correspondiente en altura, y el equipo calefactor 10 con el equipo de vibración 16 acoplado a él se mueve a lo largo del recipiente 2 por medio del equipo de ajuste 13 de la forma ya descrita para el dispositivo 1. El movimiento del tubo de llenado 107, que puede ajustarse en altura mediante un equipo de ajuste en este caso no mostrado, y del equipo calefactor 10 se coordinan a este respecto entre sí de manera que la distancia vertical entre el equipo calefactor 10 y el extremo libre del tubo de llenado 107 que se proyecta en el material portador de carbono K permanece constante. A este respecto, el extremo libre del tubo de llenado 107 permanece siempre cerca del nivel SK del material portador de carbono K llenado en el recipiente hasta alcanzar el nivel máximo de llenado del recipiente 2.

La altura del nivel SK del material portador de carbono K se mantiene a este respecto de tal modo que siempre esté disponible una cantidad suficiente de material portador de carbono K fluido por encima del volumen parcial del material portador de carbono K en el proceso de coquización para rellenar los huecos que dejan las burbujas de gas G que salen del volumen parcial del material portador de carbono K calentado a la temperatura de coquización y mantenido a la temperatura de coquización. La distancia que deben salvar las burbujas de gas G a este respecto a través del material portador de carbono K fluido es más corta que en el dispositivo 1, de tal modo que se puede conseguir una densidad aún más optimizada del producto de coquización VK.

La figura 3 muestra un dispositivo 201 para la fabricación de un producto de coquización VK en el que, a diferencia de los dispositivos 1 y 101, un equipo calefactor 210 previsto en el dispositivo 201 está montado estacionariamente, es decir, que permanece inmóvil durante el funcionamiento, mientras que el material portador de carbono K que se ya de coquizar se mueve a lo largo del equipo calefactor 210 y se coquiza en esta trayectoria a lo largo del equipo calefactor 210 en un producto de coquización sólido VK que se extrae continuamente del dispositivo 201 a la manera de un proceso de colada continua.

El dispositivo 201 presenta un recipiente 202 para este fin que delimita un espacio interior 3 que, al igual que los espacios interiores 3 de los dispositivos 1, 101, se ensancha en forma de embudo en una zona superior y se cierra con una tapa 206. En este caso, como también en el de las tapas 6 de los dispositivos 1, 101, un tubo de aspiración 208 y un tubo de llenado 207 dispuesto a la manera del tubo de llenado 7 del dispositivo 1 son guiados a través de la tapa 206.

La zona cilíndrica 217 del espacio interior 203 dispuesta debajo de la zona superior en forma de embudo está configurada abierta hacia abajo al estilo de un molde y es considerablemente más corta que en los dispositivos 1, 101. La sección que rodea la zona 217 del recipiente 202 se asienta a este respecto en el equipo calefactor 210 con forma anular que se extiende una parte esencial de la altura de la zona 217. A este respecto, la espiral de calentamiento 211 del equipo calefactor 210 se puede regular por segmentos para permitir un perfil de temperatura en el respectivo volumen parcial del material portador de carbono K situado en cada caso en el área de influencia de la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor 10.

Para la fabricación un producto de coquización VK, la abertura de salida inferior de la zona 217 similar a un molde del espacio interior 203 se cierra primero con un tapón y se llena un primer volumen parcial de material portador de

carbón K en el espacio interior 203 del recipiente 202 a través del tubo de llenado 207.

Por medio del equipo calefactor estacionario 210, el material portador de carbón K que se encuentra en el área de influencia de la zona de calentamiento generada por el equipo calefactor 210 se controla gradualmente, se calienta a la temperatura de coquización y se mantiene allí hasta que esté completamente coquizado en el sentido técnico y haya adquirido una forma sólida.

En el transcurso del proceso de coquización, el material portador de carbón K coquizado de esta manera se extrae continuamente de la zona 217 en forma de molde del espacio interior 203 del recipiente 202 como un filamento por medio del tapón a través de su abertura inferior. Al mismo tiempo, el nuevo material portador de carbón K, dado el caso, precalentado, también se llena continuamente en el recipiente 202 a través del tubo de llenado 207. La zona de apertura inferior 218 de la zona 217 puede ensancharse a este respecto en forma de embudo en la dirección de la gravedad SR para facilitar la extracción del producto de coquización VK con forma de filamento. Las fuerzas de extracción están dimensionadas a este respecto de tal manera que el producto de coquización se extrae continuamente del recipiente 202 a pesar de la presión negativa/vacío presente en el recipiente 202 por encima del material portador de carbón llenado en él.

El proceso de extracción y rellenado tiene lugar a este respecto de forma sincronizada entre sí, de manera que el tiempo de permanencia en el que el material portador de carbón K pasa por el equipo calefactor 210 se mantiene a la temperatura de coquización se corresponde con el tiempo de coquización que se necesita para su coquización completa en el sentido técnico.

Al igual que en el dispositivo 101, a este respecto la altura del nivel SK del material portador de carbón fluido K por encima del material portador de carbón K, que ya se ha solidificado como resultado de la coquización, se ajusta de tal manera que, por un lado, las burbujas de gas G que salen del material portador de carbón K que se encuentra en la coquización solo tienen que recorrer una corta distancia a través del material portador de carbón fluido K hasta que son aspiradas tras la salida del material portador de carbón K a través del tubo de aspiración 208, pero, por otro lado, también está disponible siempre una cantidad suficiente de material portador de carbón fluido K para llenar los poros dejados por las burbujas de gas G en el material portador de carbón K que se solidifica con el material portador de carbón líquido K que empuja. Incluso con un dispositivo del tipo mostrado en la figura 3 es posible fabricar productos de coquización óptimamente densos y con una distribución de propiedades óptimamente homogénea.

La desgasificación de las burbujas de gas G puede ser asistida por un equipo de vibración 216 que, como en los dispositivos 1, 101, está dispuesto por encima del equipo calefactor 210, pero en este caso, correspondientemente a la disposición fija del equipo calefactor 210, está montado de manera estacionaria. Como ya se ha mencionado, a este respecto el recipiente 202, que funciona a modo de molde, también puede solicitarse con una presión negativa/vacío en la zona situada por encima del material portador de carbón K que se introduce en él para reforzar la desgasificación de los gases G del material portador de carbón K formados en el proceso de coquización en el recipiente 202.

El producto de coquización VK extraído de forma continua en forma de filamento del dispositivo 201 pasa por un tramo de enfriamiento 219 después de salir del recipiente 202 en el que se enfría hasta la temperatura ambiente en un proceso acelerado. A continuación, en un equipo de corte 220, los productos de coquización VK se cortan del filamento con la longitud deseada en cada caso de manera en sí conocida.

Como en el caso de la colada continua de metal fundido, dos o más de estas zonas 217 del recipiente tipo molde con un equipo calefactor 210 montado en ellas en cada caso y un equipo de vibración 216 igualmente montado en ellas, pueden estar provistas de un colector central, no mostrado en este caso, que alimenta las zonas 217 del recipiente tipo molde con material portador de carbón K para conseguir la máxima productividad.

La figura 4a muestra un dispositivo 301 para la fabricación de un producto de coquización VK en un procedimiento no de acuerdo con la invención que comprende un recipiente 302 en forma de olla fabricado de un material de acero adecuado que está cerrado por una tapa 306. A través de la tapa 306, se guía un tubo de extracción 308 que está conectado a un equipo de aspiración no mostrado en este caso para evacuar el espacio interior 303 rodeado por el recipiente 302. El recipiente 302 se asienta en un equipo calefactor 310 cuya espiral de calentamiento estacionaria y anular 311 se extiende por toda la altura del recipiente 302, de tal modo que el equipo calefactor 310 pueda generar una zona de calentamiento que se extienda correspondientemente por toda la altura del recipiente 302.

Para la fabricación de un producto de coquización VK en forma de bloque (figura 4b), se retira la tapa 306 del recipiente 302 y se rellena el material portador de carbón fluido K en el espacio interior 303 del recipiente 302. A continuación, el recipiente 302 se cierra colocando la tapa 306 y el material portador de carbón K contenido en el recipiente 302 se lleva a una temperatura de coquización de 450 - 900 °C. Cuando se alcanza la temperatura de coquización, se inicia la coquización y solidificación del material portador de carbón K desde las superficies interiores laterales del espacio interior 303. A este respecto, la zona nuclear KB del material portador de carbón K permanece altamente fluida durante un largo período de tiempo, de tal modo que las burbujas de gas G que llegan allí, al igual que las burbujas de gas G que escapan de los volúmenes parciales del material portador de carbón K en el proceso de coquización, continúan moviéndose contra la gravedad en la dirección del nivel SK del material portador de carbón K contenido

en el recipiente durante mucho tiempo.

Si el proceso de coquización ha progresado tanto que también se ha coquizado la zona nuclear KB, esto puede hacer que las burbujas de gas más pequeñas G queden atrapadas en la zona nuclear interior KB. Sin embargo, la porosidad presente en ese lugar a consecuencia de ello es inofensiva, dado que los productos de coquización del tipo fabricado en el dispositivo 301 se utilizan comúnmente para aplicaciones en las que las mayores exigencias se refieren a la conductividad y la estabilidad, en particular en la zona de las secciones del borde exterior del producto de coquización VK, mientras que la calidad de la zona nuclear KB solo desempeña un papel secundario. Estos perfiles de exigencia surgen, por ejemplo, en las instalaciones de producción de aluminio si los productos de coquización VK del tipo fabricado de acuerdo con la invención van a ser utilizados en ellas como ánodos o cátodos, en particular como ánodos.

El material portador de carbono fluido K utilizado en los dispositivos 1, 101, 201, 301 para la fabricación del respectivo producto de coquización VK consiste en cada caso en productos obtenidos durante la destilación de productos petrolíferos y la utilización de carbón como los alquitranes y sus derivados, brea, betún fluido, resinas y productos de la transformación de la biomasa, como productos de celulosa, azúcar y almidón y otros productos que se pueden coquizar. Este material portador de carbono K se mezcla opcionalmente con coque granular o grafito con un tamaño de grano de 10 mm como máximo y, dado el caso, con uno o varios aditivos, como óxido de hierro para reducir el efecto de hinchamiento, una fuente de boro, como carburo de boro, para reducir el coeficiente de dilatación térmica o para mejorar la estructura cristalina generada, o fibras de carbono o grafito, que contribuyen a mejorar las propiedades mecánicas y también a reducir el coeficiente de dilatación térmica. A este respecto, el material portador de carbono K utilizado en cada caso es líquido a la temperatura de proceso, de tal manera que fluye bajo el efecto de la gravedad hacia el espacio interior 3, 103, 203, 303 definido en cada caso por el recipiente 2, 102, 202, 302.

Referencias

Figuras 1, 2

1	Dispositivo
2	Recipiente del dispositivo 1
3	Espacio interior del recipiente 2
4	Sección superior del espacio interior 3
5	Capa deslizante
6	Tapa del recipiente 2
7	Tubo de llenado (abertura de llenado)
8	Tubo de aspiración
9	Elemento de base
10	Equipo calefactor
11	Espiral calefactora del equipo calefactor 10
12	Superficie exterior del recipiente 2
13	Equipo de ajuste
14	Guía lineal del equipo de ajuste 13
15	Accionamiento lineal equipo de ajuste 13
16	Equipo de vibración
101	Dispositivo para la fabricación de un producto de coquización
107	Tubo de llenado
BP	Zona del material portador de carbono K adyacente al nivel SK.
H10	Altura del equipo calefactor 10
H3	Altura del espacio interior 3

Figura 3

201	Dispositivo para la fabricación de un producto de coquización
202	Recipiente configurado a modo de molde
203	Espacio interior del recipiente 202 configurado a modo de molde

206	Tapa
207	Tubo de llenado (abertura de llenado)
208	Tubo de aspiración
210	Equipo calefactor
211	Espiral calefactora del equipo calefactor 210
216	Equipo de vibración
217	Zona cilíndrica abierta hacia abajo del espacio interior 203 del recipiente 202
218	Área inferior de apertura ampliada en forma de embudo de la zona 217
219	Tramo de enfriamiento
220	Equipo de corte

Figuras 4a,4b

301	Dispositivo para la fabricación de un producto de coquización VK
302	Recipiente
303	Espacio interior del recipiente 302
306	Tapa
308	Tubo de aspiración
310	Equipo calefactor
311	Espiral calefactora del equipo calefactor 310
KB	Zona nuclear del material portador de carbono K

General

G	Burbujas de gas
K	Material portador de carbono fluido
L	Eje longitudinal del dispositivo 1
SR	Dirección de la acción de la gravedad
SK	Espejo del material portador de carbono K contenido en cada caso en el espacio interior 3 del recipiente 2, 202, 302
V	Dirección vertical
VK	Producto de coquización

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para fabricar un producto de coquización (VK) formado por solidificación de un material portador de carbono que está previsto para el uso en la producción de metales, aleaciones metálicas y productos metalúrgicos o como producto intermedio para la fabricación de elementos de grafito y que presenta una geometría monolítica próxima a la dimensión final y una densidad de al menos 1,4 g/cm³, comprendiendo las siguientes etapas de trabajo:
 - a) puesta a disposición de un recipiente (2,202), que
 - encierra un espacio interior (3) y
 - comprende una abertura de llenado para el llenado con un material portador de carbono fluido (K) del espacio interior (3), así como
 - un equipo calefactor (10,210) para calentar el material portador de carbono (K) llenado en el espacio interior (3) del recipiente (2,202);
 - b) introducción del material portador de carbono (K) fluido o vertible a través de la abertura de llenado en el espacio interior (3) del recipiente (2,202), comprendiendo el material portador de carbono (K) al menos un componente de carbono coquizable fluido o fusible, así como, opcionalmente, al menos un componente de carbono coquizable sólido y, también opcionalmente, al menos un aditivo que sirve para ajustar las propiedades del material portador de carbono (K);
 - c) calentamiento del material portador de carbono (K) llenado en el espacio interior (3) del recipiente (2,202) por medio del equipo calefactor (10,210) a una temperatura de coquización, manteniéndose el material portador de carbono (K) calentado a la correspondiente temperatura de coquización en cada caso a la temperatura de coquización hasta que el material portador de carbono (K) mantenido a la temperatura de coquización se solidifica por coquización dando el producto de coquización (VK),
 - teniendo lugar, durante la etapa de trabajo c), un movimiento relativo orientado a lo largo del eje longitudinal del recipiente (2,202) entre el material portador de carbono (K) calentado en cada caso y el equipo calefactor (10,210),
 - cubriendo el calor emitido por el equipo calefactor (10,210) en cada caso solo un volumen parcial -que se extiende por una sección parcial determinada de la altura del espacio interior (3) del recipiente (2,202)- del material portador de carbono (K) llenado en el espacio interior (3), y
 - o bien el material portador de carbono (K) llenado en el espacio interior (3) del recipiente (2, 202) permanece inmóvil mientras la zona de calentamiento (10,210) se mueve partiendo de la base dispuesta abajo en dirección de la gravedad en sentido opuesto a la dirección de la gravedad en dirección hacia el extremo superior del recipiente (2,202),
 - o
 - el equipo calefactor está dispuesto estacionariamente y el material portador de carbono (K) llenado en el recipiente (2,202) es movido con relación al equipo calefactor (10,210) moviéndose o bien el recipiente con el material portador de carbono llenado en su interior a lo largo del equipo calefactor estacionario o estando prevista en la base del recipiente (202) una abertura de descarga por medio de la cual se extrae el producto de coquización (VK) continuamente del recipiente (2,202) como un filamento formado por el material portador de carbono (K) solidificado en cada caso (etapas de trabajo));
 - d) descargándose del recipiente (2,202) el gas que se escapa del material portador de carbono (K) durante el calentamiento y el mantenimiento (etapa c));
 - e) extracción del producto de coquización (VK) fuera del recipiente (2,202).
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el componente de carbono fluido o fusible del material portador de carbono (K) se compone al menos de un componente del siguiente grupo: "Residuos de la destilación del petróleo, productos resultantes de la utilización del carbón, alquitranes y sus derivados, brea, betún fluido, resinas y productos de la transformación de la biomasa, productos de celulosa, azúcar y almidón".
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material portador de carbono (K) contiene un componente de carbono sólido que consiste en al menos un componente del siguiente grupo: "coque presente en forma granular, carbón, betún en forma sólida, lignitos, carbón de antracita, grafito, productos procedentes del reciclaje de fibras de carbono".
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material portador de carbono (K) contiene un aditivo del siguiente grupo: "Óxido de hierro, óxido de titanio, boro y compuestos de boro".
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el calentamiento del material portador de carbono (K) (etapa de trabajo c)) solo comienza después de que haya concluido el llenado del material portador de carbono (K) (etapa de trabajo b)).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1-4, **caracterizado por que** el calentamiento del material portador de carbono (K) (etapa de trabajo c)) comienza mientras el material portador de carbono (K) (etapa de trabajo b)) es llenado en el espacio interior (3).
- 5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la temperatura de coquización en la etapa de trabajo c) es de 450 - 900 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** la duración de la coquización en la etapa de trabajo c) es de hasta 96 h.
- 10 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se aspira la atmósfera presente en el espacio interior (3) del recipiente (2,202,302) para extraer (etapa de trabajo d)) de manera forzada del recipiente (2,202) el gas que se escapa del material portador de carbono (K) calentado a la temperatura de coquización.
- 15 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el material portador de carbono (K) es puesto en movimiento dentro del recipiente (2,202) al menos intermitentemente.

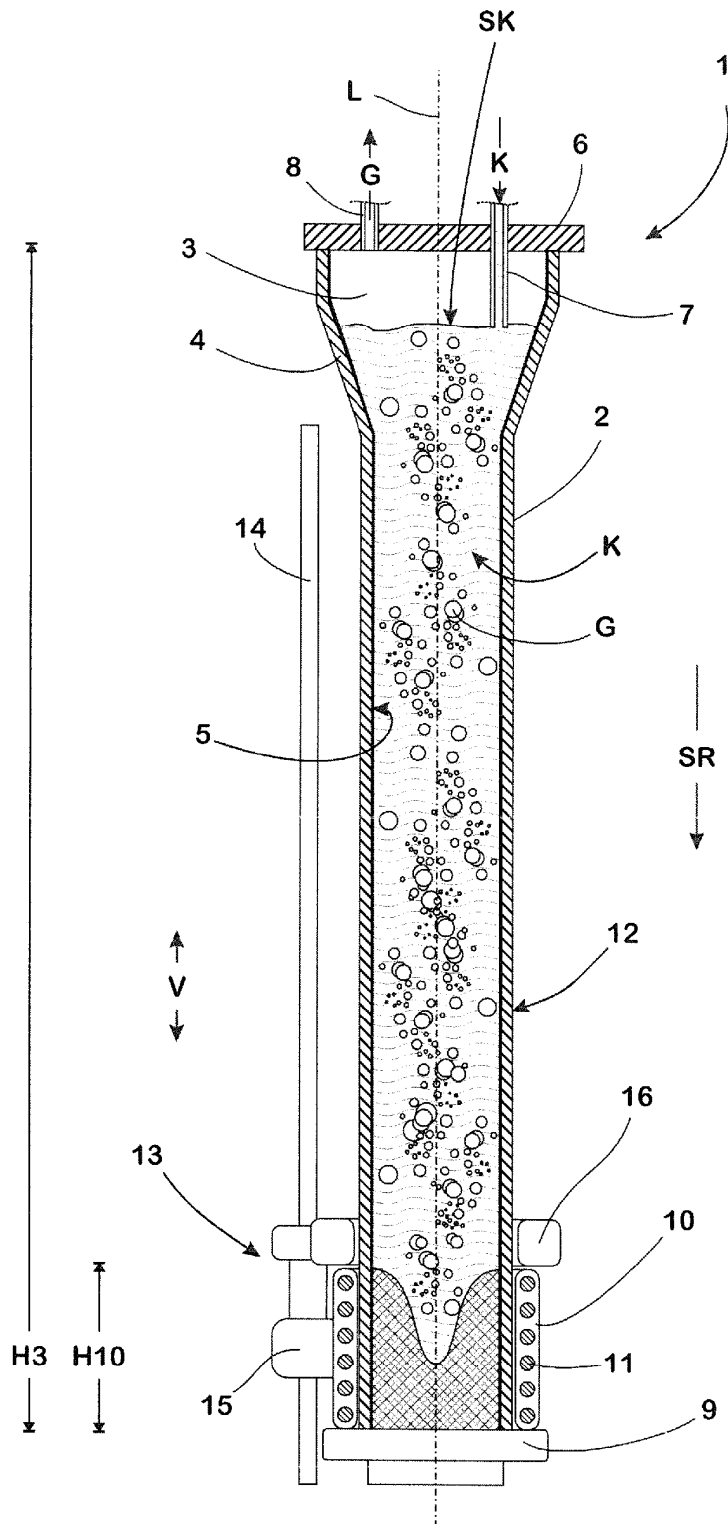
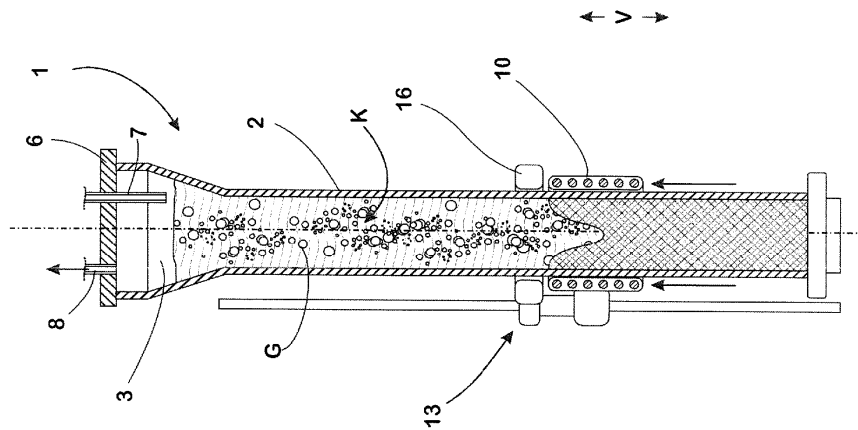
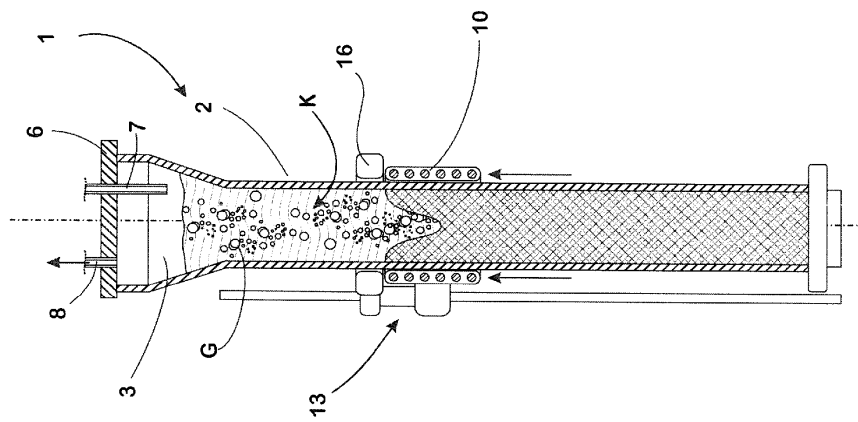
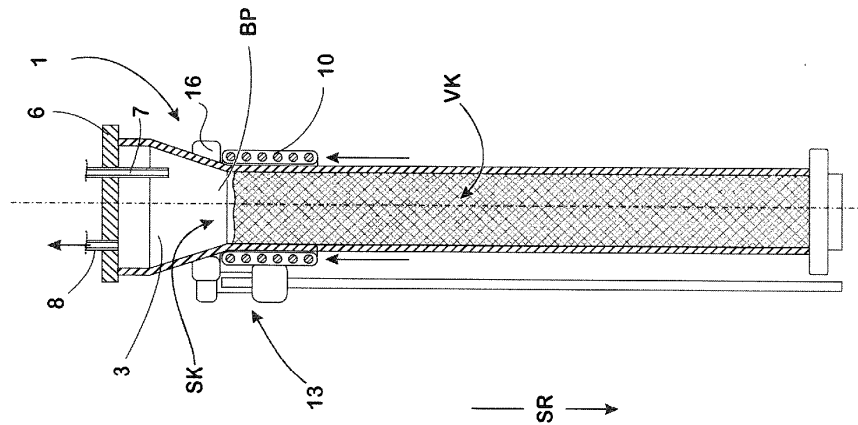


Fig. 1a



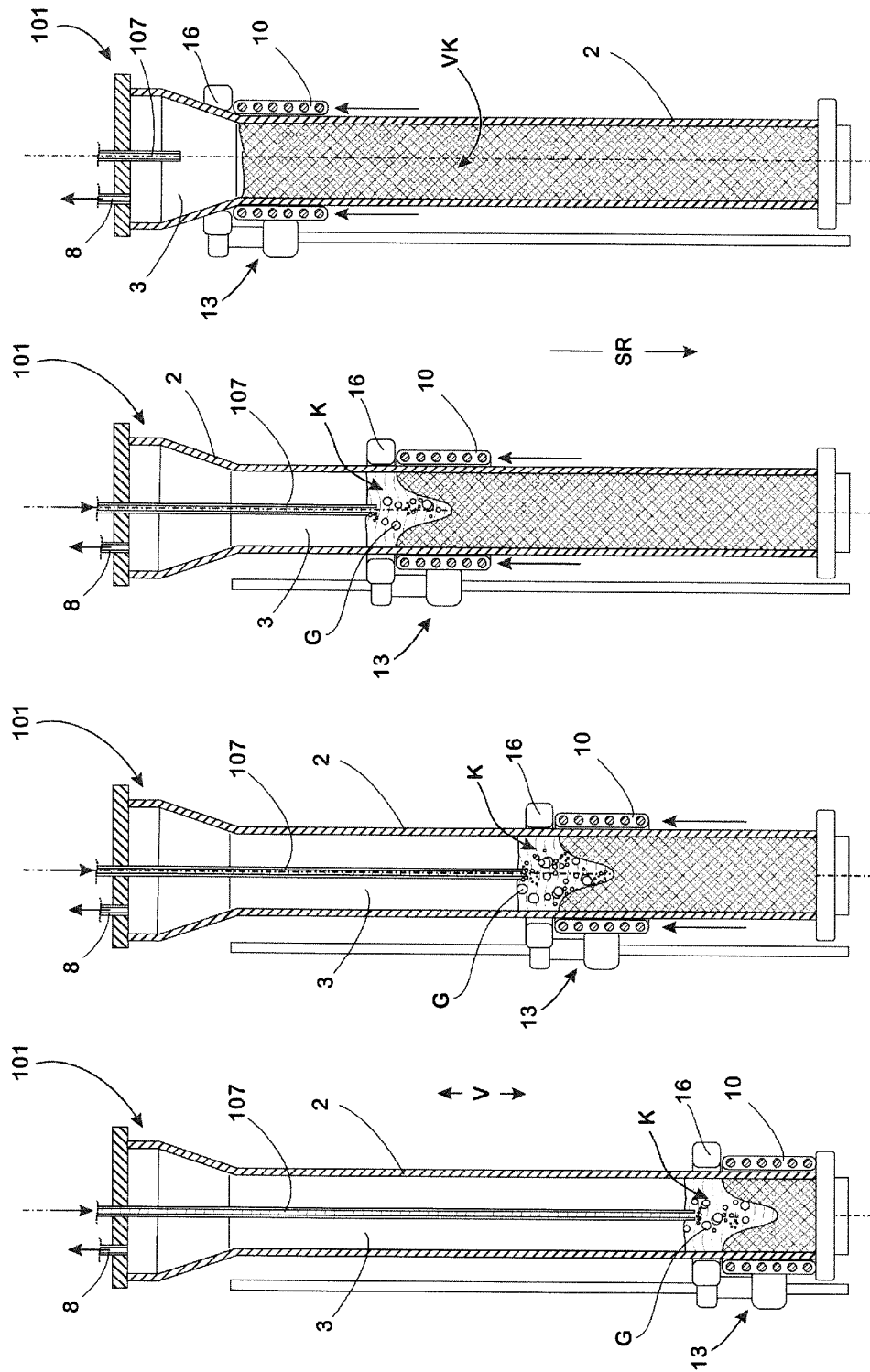


Fig. 2d

Fig. 2c

Fig. 2b

Fig. 2a

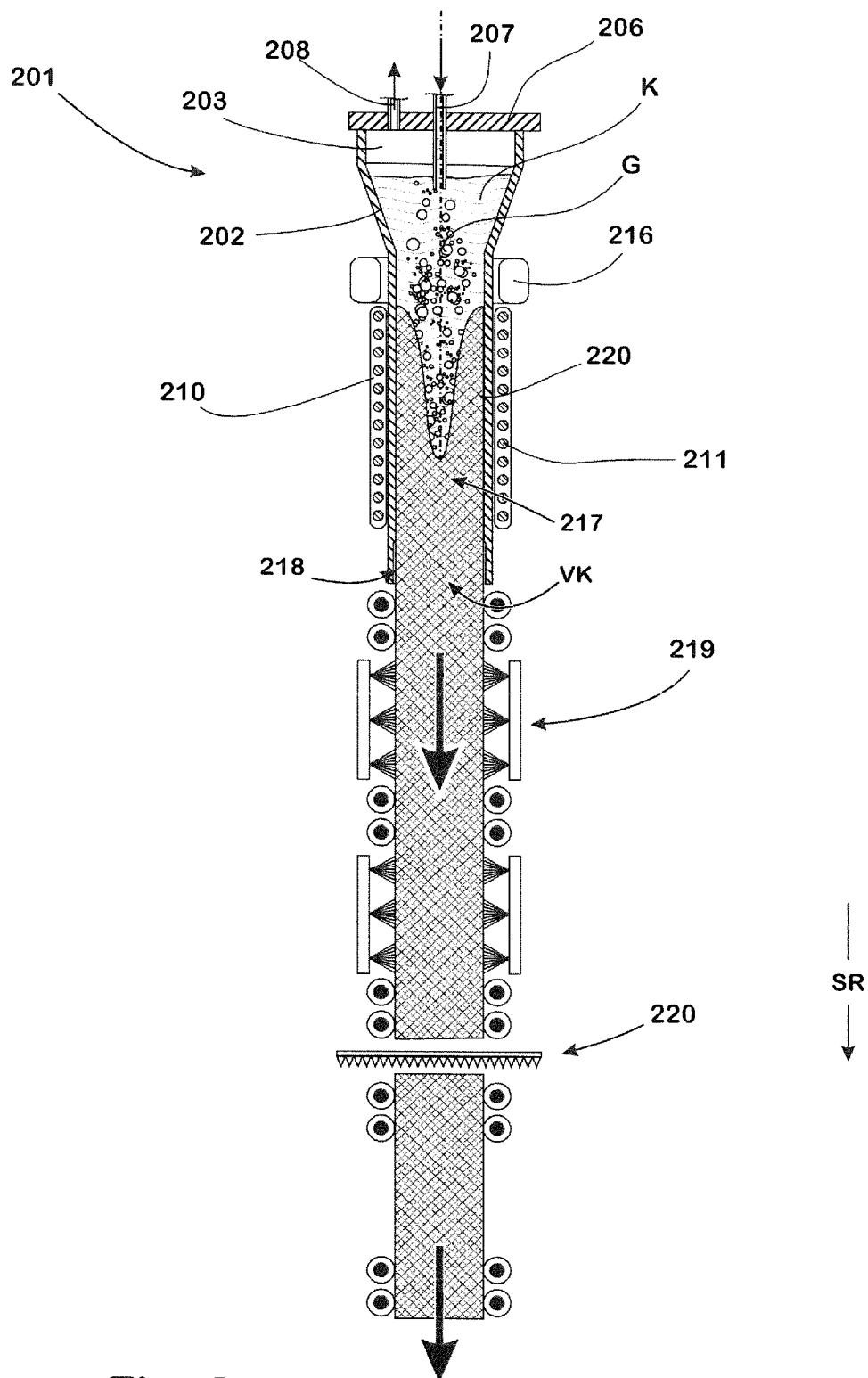


Fig. 3

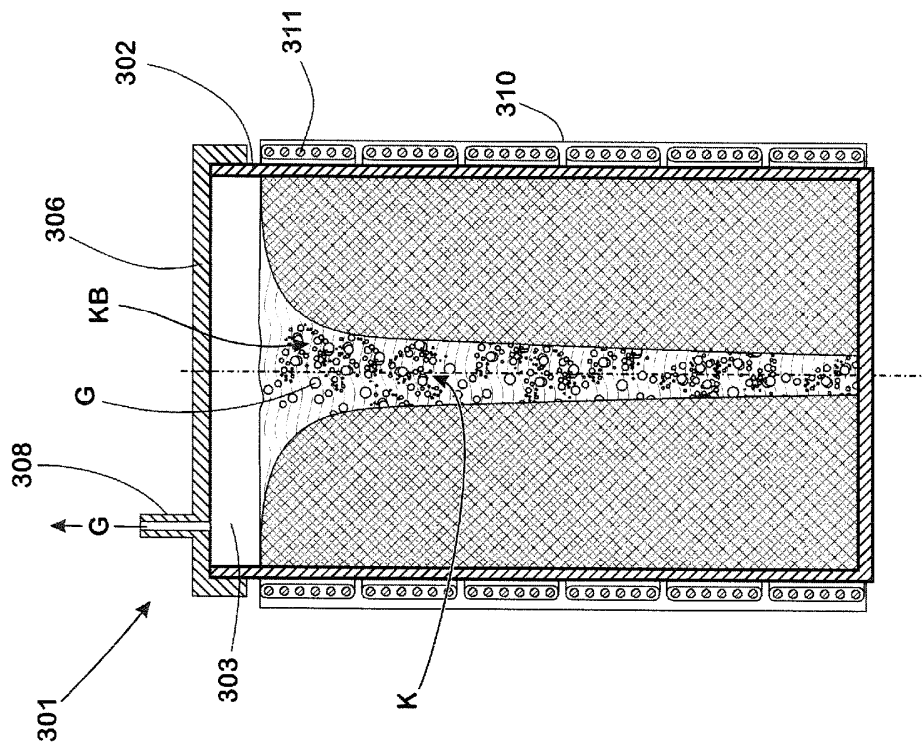


Fig. 4a

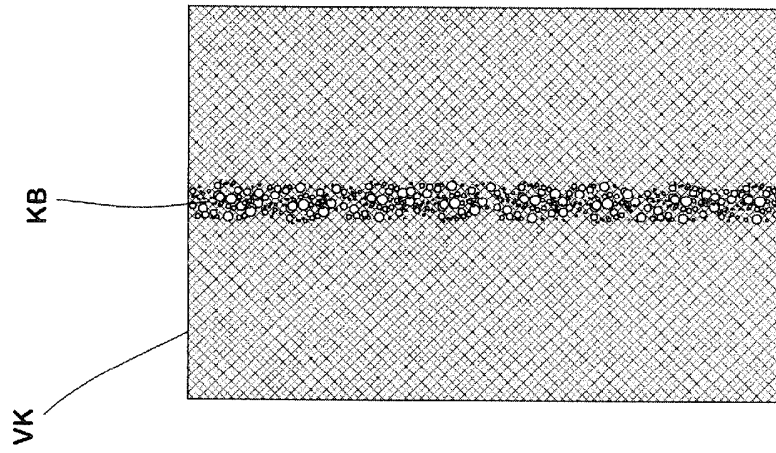


Fig. 4b