(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 297 529**

(51) Int. Cl.:
C22B 21/02 (2006.01)
C22B 5/06 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **04813147 .8**
(86) Fecha de presentación : **02.12.2004**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1689895**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

(54) Título: **Método que utiliza carbonos seleccionados que reaccionan con Al_2O y vapores de Al en la producción carbotérmica del aluminio.**

(30) Prioridad: **04.12.2003 US 728512**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2008

(73) Titular/es: **Alcoa Inc.**
Alcoa Corporate Center, 201 Isabella Street
Pittsburgh, Pennsylvania 15212-5858, US
Elkem AS. y
Carnegie Mellon University

(72) Inventor/es: **Fruehan, Richard, J.;**
Li, Yun y
Carkin, Gerald

(74) Agente: **Cañadell Isern, Roberto**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Método que utiliza carbonos seleccionados que reaccionan con Al_2O y vapores Al en la producción carbotérmica del aluminio.

La presente invención se refiere a un método para producir el Al_4C_3 adicional, que se necesita para satisfacer las reacciones que intervienen en la producción carbotérmica de aluminio, haciendo reaccionar Al_2O y vapores de gas de salida de Al con carbonos elegidos para formar $Al_4\ C_3$, que se recicla en un horno de fundición donde reacciona para formar aluminio.

La reducción carbotérmica directa de alúmina se ha descrito en las patentes US 2,974,032 (Grunert *et al*) y 6,440,193 (Johansen *et al*). Se acepta desde hace tiempo que la reacción global

$$Al_2O_3 + 3C = 2Al + 3CO \quad (1)$$

se produce, o puede hacerse que se produzca, generalmente en etapas como:

$$2Al_2O_3 + 9C = Al_4C_3 + 6CO\ (vapor) \quad (2)$$

$$Al_4C_3 + Al_2O_3 = 6Al + 3CO\ (vapor) \quad (3)$$

$$Al_2O_3 + 2C = Al_2O + 2CO\ (vapor) \quad (4)$$

$$Al_2O_3 + 4Al = 3Al_2O\ (vapor) \quad (5),\ y$$

$$Al = Al\ (vapor) \quad (6)$$

La reacción (2) se produce a temperaturas inferiores a 2000ºC y, por lo general, entre 1900ºC y 2000ºC. La reacción (3), que es la reacción de producción de aluminio, se produce a temperaturas más elevadas, de aprox. 2050ºC. En la reacción (4) o (5) se forman, de modo muy importante, además de las especies indicadas en las reacciones (2) y (3), especies volátiles que incluyen Al gaseoso, reacción (6), y subóxido gaseoso de aluminio, es decir Al_2O, que son arrastrados con el gas de salida. A menos que se recuperen, estas especies volátiles representan una pérdida en el rendimiento de aluminio y de las grandes cantidades de energía asociadas con las etapas de reducción y vaporización.

En el proceso de reducción carbotérmica global, el Al_2O y los gases de Al se recuperan haciéndolos reaccionar con carbono en un reactor separado, que suele recibir el nombre de unidad de recuperación de vapor o reactor de recuperación de vapor, según se indica por ejemplo en la patente US 6,530,970 B2 (Lindstad). Allí se procede al cracking de un gas de hidrógeno-carbono, como metano, butano, acetileno o similar para obtener un carbono finamente dispersado, que podía depositarse sobre partículas germen de carbono. Esto requería una etapa de cracking adicional. Según la composición del gas y la temperatura de reacción, el producto de reacción con carbono puede ser Al_4O_3, una escoria líquida, (Al_4C_3 - Al_2O_3) o los gases pueden sencillamente condensarse en forma de Al_2O_3. Es deseable formar Al_4C_3, ya que se necesita en el horno de fundición y la energía asociada con el Al y Al_2O se recupera como energía química valiosa que puede volver al horno de fundición. Si el Al_2O_3 y el carbono se forman por condensación, la energía se libera en forma de calor en el reactor de recuperación de vapor y muy poco de la misma vuelve al proceso. Si se forma una escoria de Al_4C_3 - Al_2O_3, se recuperan todos los Al y parte de la energía. No obstante, el producto líquido puede causar la formación de corona de escoria de partículas en el reactor dificultando el funcionamiento del reactor de recuperación del vapor.

Existen otras patentes relativas a la reducción carbotérmica para producir aluminio, como las patentes US 4,486,229 y 4,491,742 (Troup *et al* y Stevenson *et al*). En la patente US 4,099,959 (Dewing *et al*), se describen zonas de reacción dual donde los gases de salida se hacen pasar a través de material de carbono granular y en contracorriente con carbón fresco o coque "verde" en un lavador de gas. En la patente US 4,261,736 de Dewing *et al*, el gas de salida que contiene vapor de Al y Al_2O se pone en contacto con carbono en partículas en un lecho fluidizado mantenido a una temperatura superior a la temperatura a la que se forma oxicarburo de aluminio grumoso y donde se retira del lecho fluidizado carbono calentado enriquecido con Al_4C_3. Cuando se utilizan partículas de carbono, como se indica en esta patente, la superficie de cada partícula de carbono puede quedar finalmente cubierta por productos de reacción, con lo que se reducirá la velocidad de reacción ya que el gas tiene que penetrar en la capa del producto de reacción sobre cada partícula de carbono para proseguir la reacción. Por tanto, solo se producirá la reacción de parte del carbono en las partículas de carbono para obtener Al_4C_3. Por consiguiente, la eficiencia de la reacción es reducida. Asimismo el Al y los vapores de Al_2O discurren hacia arriba del reactor formando escoria o condensándose, y penetran en el horno principal de fundición carbono que no ha reaccionado, lo cual no es deseable.

En la patente Canadiense 1,185,435 (Sood *et al*), un lecho de carbono estacionario, constituido por carbón "activo" convierte total o parcialmente el Al y el gas de Al_2O directamente en Al_4C_3. Este carbón "activo" es cualquier forma de carbono que posee una gran superficie específica y por consiguiente una resistencia relativamente baja, de forma que el producto de reacción resultante Al_4C_3 no se adhiere fuertemente a las partículas de carbono y/o es muy poroso y abierto, de forma que el depósito del producto de reacción no produce como resultado el cimentado de las partículas de carbono entre sí.

La variedad de especies de madera que se pueden usar para producir carbón vegetal es muy amplia, según se describe en FAO FORESTRY PAPER 41 (1987) "Simple Technologies for Charcoal Making" (Tecnologías Sencillas para la producción de carbón vegetal) http://www.fao.org/docre/x5328e/x5328e00.htm,8/19/2002 y comprende Dakama, Wallaba, Kautaballi, madera dura tropical, roble, cocotero y *eucaliptus Saligna*. La patente US 6,124,028 (Nagle) también trata de carbones activados y carbón vegetal y productos de madera carbonizados/carbono-polímero, y menciona la utilización de Palo santo, arce, roble, tilo americano, pino, secoya, balsa y chopo. Se indica que los productos de madera resultan útiles para fabricar muebles, zapatas de freno, equipamiento deportivo, tuberías, rotores de frenos y similares.

En el proceso carbotérmico, el tipo de carbono utilizado será importante para mejorar la formación de Al_4C_3 y reducir la formación de Al_2O_3 en el reactor de recuperación de vapor. Son importantes las velocidades de reacción y las consideraciones termodinámicas. Lo que se necesita es un método eficiente para recuperar las especies volátiles de Al y reducir la pérdida de energía del 25% y la perdida de aluminio en forma de gas del 25%. Por consiguiente, uno de los objetivos principales de la presente invención es ofrecer un proceso de producción de aluminio mejorado más rentable y de mejor aprovechamiento de la energía, en el que se utilice nuevo material o un material muy mejorado en el reactor de gas de salida.

Las necesidades anteriores se satisfacen y se resuelven los problemas mencionados mediante un método para la recuperación de especies de vapor que contienen Al (Al y Al_2O) a partir de un gas de salida producido en por lo menos un horno de fundición durante la reducción carbotérmica de alúmina para formar aluminio, donde el gas de salida comprende CO, Al (vapor) y Al_2O (vapor) que es subóxido de aluminio, el cual consiste en: (a) encaminar el citado gas de salida hasta un reactor cerrado a temperatura elevada, (b) proporcionar al reactor cerrado carbón vegetal de madera que tiene una porosidad comprendida entre 50% en volumen y 85% en volumen aprox. y una densidad aparente comprendida entre 0,4 g/cm^3 y 0,7 g/cm^3 aprox.; y (c) poner en contacto el carbón vegetal de madera con el gas de salida para producir un producto que comprende Al_4C_3. De preferencia, el carbón vegetal de madera tiene un diámetro de poro medio comprendido entre 0,05 μm y 2,00 μm aprox. El término "sub-óxido de aluminio" tal como se utiliza aquí comprende Al_2O y compuestos que tienen relaciones de aluminio/oxígeno diferentes de 2:1. Un carbón vegetal de madera particularmente útil como lecho catalizador en el reactor es un carbón vegetal de madera de eucalipto. El término "temperatura elevada" significa de 1550ºC a 2050ºC aprox.

La porosidad deberá ser por lo menos de 50% en volumen aprox. para acomodarse al cambio de volumen cuando el carbono se convierte en Al_4C_3. Si la porosidad es demasiado baja, los cristales de Al_4C_3 rellenarán o bloquearán los poros, impidiendo que el gas de reacción entre en contacto con el carbono que no ha reaccionado. Por ejemplo, si se utiliza un carbono de baja porosidad, se forma Al_4C_3 en la superficie exterior del carbono pero no en el interior. La porosidad deberá ser relativamente uniforme con la mayoría de los diámetros de poro medios comprendidos entre 0,05 μm y 2,00 μm aprox. Por ejemplo, el coque metalúrgico tiene una porosidad relativamente elevada, superior a 50% en volumen, pero los poros pueden alcanzar tamaños de 200 μm o superiores y otros pueden ser inferiores a 0,1 μm. Por consiguiente, la porosidad está asociada principalmente con un número relativamente pequeño de poros grandes. En este caso, las superficies de estos poros grandes reaccionan, pero la mayoría del carbono no reacciona debido a que los poros se bloquean. Por otra parte, si la porosidad es superior a aproximadamente 85% en volumen, el lecho catalizador no tendrá la resistencia suficiente para poderse utilizar en un reactor de contracorriente.

Uno de los tipos de carbón vegetal de madera se sitúa por encima de la variedad de productos de carbono utilizados, en procesos metalúrgicos que comprenden la recuperación de vapor carbotérmica en la reducción carbotérmica de alúmina, en términos de porosidad y diámetro de poro uniforme, que permite que el Al_4C_3 se forme en profundidad dentro de la partícula de carbono en lugar de atascar los poros. En esta forma de carbón vegetal de madera de carbono, las reacciones continúan debido a que los vapores que contienen Al (Al y Al_2O) pueden difundirse a través de los poros y reaccionar para formar carburo de aluminio en lugar de formar un material que rellena los poros, haciendo que se detenga la reacción. El carbón vegetal es de preferencia a base de madera de eucalipto, todavía mejor, de la variedad Eucaliptos Camaldulensis brasileño. Este material tiene un tamaño de poro uniforme, según se puede ver en la figura 4. Este material tiene una porosidad comprendida entre 55% y 65% aprox. y tiene una distribución/diámetro de poro relativamente uniforme, tal como se indica en el área A de la figura 4. También tiene un reducido contenido de ceniza de aproximadamente 2% a 4%.

La utilización del eucalipto descrita anteriormente aumenta la tasa de formación de Al_4C_3 en más del 100% si se compara con otras formas de carbono. Permite la posible conversión completa o casi completa (por lo menos 85%) de carbono en carburo, si se compara con menos del 30% para otras formas de carbono. Además, si el Al y los vapores de Al_2O no forman carburo, se condensarán simplemente de modo que se pierde gran parte de la energía, o forman una escoria que impedirá que el gas circule a través del reactor de contracorriente, reduciendo de este modo su rendimiento.

La invención se describe más detalladamente con referencia a las figuras adjuntas, no limitativas, donde:

La figura 1 es un diagrama de flujo, que muestra un ejemplo de un sistema complejo, un proceso de reducción carbotérmica para la producción de aluminio;

La figura 2 es una sección transversal idealizada, ampliada, de permeación de Al_4C_3 dentro de los poros de las partículas de carbono de carbón vegetal de eucalipto utilizado en el reactor de gas de salida, que muestra que los poros permanecen por lo menos en parte abiertos, permitiendo de este modo que siga la reacción para formar Al_4C_3 por reacción del Al_2O gaseoso y del carbono;

La figura 3 es un diagrama esquemático del equipo experimental utilizado para hacer reaccionar las muestras de carbono; y

La figura 4 es un gráfico de carbón vegetal de madera de eucalipto en términos de volumen de poro específico respecto de diámetro de poro medio con una extensión útil, que se muestra como área A, dentro de las líneas 100, 110, 120 y 130, donde el 80% del volumen del poro tiene diámetros comprendidos entre 0,5 y 2,0 micrómetros (pm) entre las líneas 100 y 110.

La figura 1 ilustra una realización de un proceso de reacción carbotérmica para proporcionar metales como el aluminio, recuperar Al y Al_2O en los gases de salida en forma de Al_4C_3 y hacer pasar el Al_4C_3 al horno de fundición. En la figura 1, las corrientes de gas aparecen como líneas de trazos y las corrientes de sólidos y sustancias fundidas aparecen como líneas continuas.

En la figura 1, el gas de salida de un horno de fundición carbotérmica que comprende una primera etapa 1 y posiblemente una segunda etapa 2 es transportado a través de unos conductos 3 y 4 hasta un reactor de gases de salida cerrado 5 que trabaja a una temperatura de aprox. 2000ºC. Este reactor puede ser un reactor de lecho que se mueve a contracorriente, que trabajaría a una temperatura tope de aprox. 1600ºC a 1800ºC. Puede haber más de un reactor de este tipo, p.ej. uno para el horno de fundición de la etapa uno 1 y uno para el horno de fundición de la etapa dos 2. El reactor 5 puede ser también un lecho fluido o una serie de lechos fluidos. Los componentes de Al del gas de salida que entra en el reactor 5 reaccionan con el carbono 7 para formar Al_4C_3. El Al_4C_3 se saca del reactor y se lleva hasta la etapa 2 del horno carbotérmico a través del conducto 6.

El gas procedente del reactor 5 contiene principalmente CO, posiblemente algo de H_2 de la parte volátil del carbón vegetal y poco o ningún Al o Al_2O. El gas de salida procedente del reactor 5 tiene un valor energético elevado como el CO caliente y se puede utilizar para producir energía eléctrica en una turbina de gas o una caldera convencional. Las especies de vapor de aluminio habrán reaccionado para convertirse en carburo o se habrán condensado para formar Al_2O_3 y C. El Al_4C_3 y el carbono que no han reaccionado se llevan a la segunda etapa del horno de fundición carbotérmica a través del conducto 6. Una aleación líquida de Al-C sale del horno de fundición de la etapa 2 según se muestra en la figura 1, donde (s) significa sólido, (v) significa vapor y (liq) significa líquido.

En todo proceso de reducción carbotérmica para el aluminio se necesitan temperaturas extremadamente elevadas (>2000ºC). A estas temperaturas, gran cantidad de Al y de las especies de gas Al_2O está asociada con el gas de salida CO. Según la temperatura y la composición de fundición (Al_2O_3 - Al_4C_3), las presiones de Al_2O-Al pueden ser de 0,2 atm o superiores. Esto supondría que más del 25% del metal de aluminio producido salga del horno en forma gaseosa. Para que el proceso sea económico, es preciso capturar en el proceso el aluminio que está en el gas y la energía consumida en la producción de las especies de vapor de Al. La pérdida de masa potencial de Al es evidente, aunque tiene una importancia igual el hecho de que gran parte de la energía suministrada al proceso se consume en la producción de estas especies de vapor. Según las condiciones de trabajo, la pérdida energética podía ser del 25% o superior.

Con el fin de investigar la velocidad de reacción de Al_2O y de los vapores Al con carbono, es necesario producir estas especies y conocer sus presiones. Una forma de lograr esto, es hacer reaccionar Al_2O_3 con carbono para formar carburo de aluminio tal como se hace en el proceso de reducción carbotérmica actual. Al calentar la escoria fundida de Al_2O_3 en presencia de carbono, primera etapa, se reduce el Al_2O_3 para formar Al_4C_3 a aproximadamente 2000ºC.

$$Al_2O_3 + 6C = Al_4C_3 + 3CO$$

Durante este proceso, se forman Al y vapores de Al_2O. Suponiendo alcanzado el equilibrio, la presión de vapor se puede calcular a partir de cualquier reacción relevante. Por ejemplo para Al_2O:

$$Al_2O_3 + 2C = Al_2O(g) + 2CO$$

Al aumentar la temperatura por encima de 2050ºC - 2080ºC aprox., se produce metal Al que contiene carbono en solución mediante la siguiente reacción:

$$Al_4C_3 + Al_2O_3 = 6Al + 3CO$$

y se produce Al y gases Al_2O a presiones parciales superiores. El Al y los vapores de Al_2O reaccionan entonces con carbono en la unidad de recuperación de vapor, formando Al_4O_3, una escoria de Al_4C_3 - Al_2O_3 o se condensa en forma de C y Al_2O_3. El cálculo de las presiones de vapor de Al_2O y Al producidos así como su producto de reacción

subsiguiente con carbono precisa conocer las energías libres de formación y las actividades de las especies relevantes. El Al y el Al_2O reaccionan con el carbono en el reactor de recuperación de vapor, según las reacciones siguientes:

$$2Al_2O + 5C = Al_4C_3 + 2CO$$

$$4Al + 3C = Al_4C_3$$

No obstante, las diversas formas de carbono tienen propiedades muy diferentes que, como se pudo comprobar, ayudan o impiden la formación de Al_4C_3. Se comprobó que, con carbono como el grafito coque metalúrgico de baja porosidad, coque de petróleo y coque metalúrgico de alta porosidad global aunque no uniforme, el Al_4C_3 no se forma en grandes cantidades. Una vez que el carburo comienza a formarse, rellena los poros de la superficie, impidiendo toda reacción ulterior si la porosidad es inferior a aprox. 50% en volumen. El coque metalúrgico de alta porosidad, aprox. 51% en volumen poroso, puede estar constituido por muy pocos poros muy grandes y numerosos poros más pequeños. Nuevamente, la reacción se detiene una vez que se han rellenado estos poros pequeños. Por lo tanto, además de una porosidad elevada, los poros deben tener uniforme.

Algo muy importante, se comprobó que algunos tipos de carbón vegetal de madera con una porosidad de más del 50% en volumen aprox. reaccionaban considerablemente formando Al_4C_3 cuando se exponían a gas CO-Al_2O generado a partir de la reducción de Al_2O_3 por medio de carbono. La alta porosidad es esencial, ya que la velocidad de reacción es controlada por la difusión del gas de reacción a través de los poros de la capa del producto Al_4C_3. Si los poros están rellenos o casi rellenos, se detiene la reacción. Se produce un notable cambio en el volumen, que va desde el carbono a los poros de carburo existentes en el carbono original al ir rellenándose los poros de cristales de carburo según confirma el análisis SEM. Para adaptarse a este incremento de volumen y mantener una porosidad razonable en la capa de carburo, la porosidad del carbono original debe ser muy elevada. Además, la porosidad debe ser uniforme. Uno de los coques metalúrgicos sometidos a prueba tenía una porosidad elevada, aunque no reaccionaba considerablemente. El coque tenía unos pocos grandes aunque la mayoría del coque no era muy porosa. El área asociada con los poros grandes era pequeña comparada con el carbón vegetal de madera.

Es también muy importante señalar que otro de los requisitos del carbono utilizado en la reducción carbotérmica es la cantidad de ceniza. La ceniza suele consistir en Si 02, óxidos de hierro, otros óxidos y sulfuro de hierro. Estos óxidos y sulfuros se reducirán en el proceso y la sílice, hierro, etc. se encontrará en el aluminio final y será difícil de eliminar. Nuevamente, el que mejor cumple este requisito es el carbón vegetal de madera seleccionado; contiene la cantidad más baja de ceniza de todos los carbonos sometidos a prueba, con excepción del grafito, el grafito que no reacciona y no es una fuente práctica de carbono.

Como se muestra en la figura 2 el carbón vegetal de madera de alta porosidad y poca ceniza, de preferencia carbón vegetal de madera de eucalipto 20, que se muestra en forma idealizada y aumentada, que tiene una matriz porosa de un gran número de poros interconectados, relativamente uniformes 22, permite que los gases de salida se junten y formen cristales de Al_4C_3 24, no solamente en la superficie 26 de la partícula de carbón vegetal de madera sino profundamente dentro de la estructura interior del poro, como se muestra en los puntos 28 hasta una zona de contacto 30 indicada mediante línea de puntos.

Se ha comprobado que el carbón vegetal de madera de eucalipto, de preferencia carbón vegetal brasileño *Eucalyptus Camaldulensis*, tiene las propiedades correctas para ser usado en el reactor de gas de salida. El cuadro 1 muestra las propiedades de dicho carbón.

CUADRO 1

Determinaciones - Base húmeda (según lo recibido)			
% de humedad: 10,5		% de carbono fij.: 71,3	
Determinaciones - base seca:			
	% en ceniza		
% ceniza:	2,7	% SiO_2:	37,3
% volátil:	17,6	% Fe_2O_3:	4,9
% carbono fijado	79,7	% Al_2O_3:	2,9
Peso (g/l)	0	% TiO_2:	0,2
% P:	0,000	% CaO:	27,8
% S:	0,000	% MgO:	6,1

La figura 4, área A entre las líneas 100 y 110 también proporciona la zona útil de porosidad para este carbón vegetal de madera, donde por lo menos el 80% de los poros tienen un diámetro medio que oscila entre 0,05 micrómetros y 2,0 micrómetros aprox.

Ejemplos

Uno de los obstáculos principales cuando se estudia la reacción de Al y especies gaseosas de Al_2O con carbonos consiste en generar estos gases en cantidades suficientes. Para ello, se necesitan temperaturas superiores a 2000ºC. En la figura 3, se muestra un diagrama esquemático del tipo experimental diseñado especialmente. Las fusiones/coladas utilizadas para generar los vapores se calentaron en un crisol de grafito 40 (17,5 cm ID) en un horno de inducción de 65 kw 42. El reactor 44, que tiene un tubo de inspección óptica 58, se equipó con una tapa hermética 46 y una chimenea 48 también con cubierta 54. Se utilizó como colada aprox. de 5 a 7 Kg de una escoria 50 de (Al_2O_3 - Al_4C_3) para generar los vapores. La temperatura de la colada y la del lugar de la muestra 52 se midieron con un termopar de tungsteno-rhenio (5% W-Re)-(26% W-Re) que es capaz de medir temperaturas de hasta 2200ºC. También se utilizó un pirómetro óptico de dos colores para medir la temperatura. Las técnicas de medición de dos temperaturas coincidieron, con un margen de 10ºC. El horno se limpió de forma continua con carbón para evitar una oxidación excesiva. La composición del gas de salida, proporcionado por el tubo 56 de muestra gas de salida, se midió con un espectrómetro de masa instalado en la tubería. Las especies principales fueron CO, Ar y N_2; todas las especies que contenían Al reaccionaron o se condensaron antes de entrar en el espectrómetro de masa.

Se utilizaron diversos tipos de carbono, inclusive carbón vegetal de madera, coque, coque de petróleo ("pet") y grafito como la muestra 52. Antes de la reacción, se examinaron los carbonos utilizados en un SEM (microscopio electrónico de exploración). Se midió además la densidad aparente, la porosidad y el tamaño medio del poro. Las muestras de carbono tenían forma de cilindros, de aprox. 25 mm de diámetro y 25 mm de altura. La muestra de carbono se fijó a una varilla de grafito 60, haciendo un agujero a través de la muestra de carbono 52, en el que se colocó la varilla y se afianzó con una tuerca de grafito 62.

La escoria contenía aprox. 4% en masa de carbono. Esta escoria no se saturó con Al_4C_3 a 2000ºC, de modo que el Al_2O_3· reaccionó con carbono produciendo Al_4C_3, CO, Al (g) y Al_2O (g). Una vez alcanzada la temperatura deseada y habiéndose generado los vapores, las muestras de carbono se bajaron por el interior de la chimenea y reaccionaron durante un período de tiempo especificado y luego se retiraron. Las muestras se llevaron rápidamente a una cámara de refrigeración a temperatura ambiente, que se lavó de forma continua con argón para evitar la oxidación excesiva de los productos de reacción o carbono. Las muestras se montaron y se examinaron en general en un SEM y se analizaron las fases. En pocos casos se analizaron químicamente las muestras.

En unos pocos experimentos, las muestras de carbono se mantuvieron inicialmente en la parte superior de la chimenea, donde la temperatura era de aprox. 1930ºC. Según se indica en la siguiente sección, a esta temperatura, deberá formarse escoria (Al_2O_3-Al_4C_3). En diversos experimentos, se mantuvo la muestra a aprox. 1930ºC durante 10 a 20 minutos y luego se sacó para confirmar que la escoria se había formado sobre la muestra de carbono. En tres experimentos subsiguientes, después de mantener la muestra a aprox. 1930ºC durante 15 minutos, se hizo descender hasta un lugar donde la temperatura era de 1950ºC y se debía formar el carburo. Estos experimentos se realizaron para determinar si la escoria formada inhibiría la difusión del Al_2O y del Al en el carbono e impediría por lo tanto la formación del carburo.

En los presentes experimentos, se calienta una escoria (Al_4C_3-Al_2O_3) hasta aprox. 2000-2020ºC que no está saturada con carburo. Por consiguiente, se produce una reacción de reducción. Para evitar la oxidación y evaluar la velocidad de generación de CO, se utilizó también Ar en los experimentos. La presencia de Ar afecta las reacciones, las presiones de Al_2O y Al y su reacción subsiguiente con el carbono. El gas resultante medido con el espectrómetro de masa era 50-55% de CO y 45-50% Ar. A 2000ºC con el Ar y CO en esta relación, la presión de vapor de Al_2O y Al es de 0,12 y 0,042 atmósferas respectivamente. Si se hace reaccionar entonces con carbono esta mezcla de gases CO-Ar-Al_2O-Al, se formará Al_4C_3 en una escoria de Al_2O_3-Al_4C_3 a 1930ºC y a 1950ºC se formará carburo puro. Las presiones de equilibrio de Al_2O y Al son 0,047 y 0,020 respectivamente con el carburo a 1950ºC. Existen incertidumbres en termodinámica con respecto a las presiones de equilibrio y las temperaturas a las cuales se forman fases. La información facilitada anteriormente constituye la mejor estimación disponible en este momento.

En el siguiente cuadro 2 se indica la densidad aparente, la porosidad y el tamaño medio del poro de varios tipos de carbonos utilizados en los experimentos.

CUADRO 2

	Densidad aparente g/cm^3 (cu. Cm)	Diámetro medio del poro, µm	Porosidad abierta %	Porosidad total %
Coque met. A*	1,0378	0,0205	24,15	50,5
Coque pet*	1,6003	0,0302	24,71	23,8
Coque Met. B*	0,919	0,0907	50,35	56,2
Carbón vegetal de madera de eucalipto	0,5165	0,0655	61,68	75,4

* Ejemplos comparativos

Se dan dos medidas de la porosidad. La porosidad total se calcula a partir de la densidad aparente. En las imágenes típicas de SEM para la madera, el carbón vegetal tiene una gran porosidad uniforme. Como se utilizaron varios tipos de carbono, el carbón vegetal de madera de eucalipto es el que, con mucho, mejor reaccionó. Como se describe a continuación, se formó Al_4C_3 sobre y dentro del carbón vegetal de madera; con el coque pet se produjo alguna reacción, mientras que con el grafito solamente se produjeron las reacciones de condensación en la superficie exterior de la muestra de carbono.

Las fases presentes se detectaron principalmente utilizando un SEM y análisis químicos. Como ya se ha mencionado, con los carbonos más densos como el grafito, solo se formó condensación de Al_2O_3 y C, al parecer según las siguientes reacciones:

$$Al_2O\ (g) + 2CO = Al_2O_3 + 2C$$

$$2Al\ (g) + 3CO = Al_2O_3 + 3C$$

Hay que señalar que incluso con el carbón vegetal de madera de eucalipto, si no se calentaron previamente las muestras de forma eficaz, solo se produjo condensación de Al_2O_3 y C en las superficies. Con el carbón vegetal de madera de eucalipto y un grado menor con coque pet, se formó Al_4C_3 o una escoria de Al_4C_3-Al_2O_3, según la temperatura de la muestra. Por lo general, si la temperatura de la muestra era superior a 1950ºC se produjo poca reacción o ninguna; entre 1940ºC y 1960ºC se formó Al_4C_3, a 1910ºC-1930ºC se formó una escoria mientras que por debajo de 1910ºC solo se produjo condensación. Estos resultados concuerdan razonablemente con las predicciones termodinámicas.

Las imágenes SEM de la superficie de contacto carburo-carbono, del carburo que se forma en los poros, así como de la formación de escoria mostró que la superficie de contacto entre el carbono que no había reaccionado y la fase de carburo era bastante nítida y fácil de identificar. Había una pequeña región de carbono que había reaccionado parcialmente. Los cristales de carburo comienzan a crecer dentro de la porosidad del carbono y cuando lo que hay es sobre todo Al_4C_3, la porosidad se reduce en gran medida. La escoria líquida es densa y es muy probable que reduzca toda reacción ulterior. Lo importante es la velocidad y el mecanismo de control de la velocidad de formación de Al_4C_3. La observación SEM indicó que había un núcleo de carbono sin reaccionar que iba disminuyendo, lo que sugería que la velocidad es controlada por difusión de Al(g) y Al_2O(g) a través de la capa del producto Al_4C_3.

Utilizando grafito, coque metalúrgico, coque de petróleo y coque metalúrgico (B), no se formó Al_4C_3 en grandes cantidades. Una vez que el carburo comienza a formarse, rellena los poros sobre la superficie e impide toda reacción ulterior si la porosidad es baja, menos de aprox. 50% en volumen. El coque metalúrgico (B) tenía una porosidad elevada. No obstante, consistía en muy pocos poros grandes y numerosos poros pequeños. La reacción se detiene nuevamente una vez que estos poros pequeños han sido rellenados. Así por lo tanto, además de una porosidad elevada, los poros deben tener un tamaño uniforme, como ocurre en el caso del carbón vegetal de madera de eucalipto.

Varios tipos de carbono que se podían usar en el proceso no se pudieron reducir a partículas individuales. Por tanto, los trozos de carbono se colocaron sencillamente dentro de un bote. La información obtenida en estos experimentos fue limitada. Los resultados confirmaron que el carbón vegetal reacciona para dar carburo y a temperaturas más bajas se produjo escoria o una simple condensación de Al_2O_3. El coque metalúrgico pet no reaccionó para formar Al_4C_3 y por lo general solo se formaron condensados de Al_2O_3.

Los resultados experimentales indicaron el tipo de carbono que se podía utilizar en el reactor de recuperación de vapor que se emplea en la reacción carbotérmica. El carbón vegetal de madera, de preferencia el carbón vegetal de madera de eucalipto con más de un 60% en volumen de porosidad, reaccionó ampliamente formando Al_4C_3 al exponerlo a gas CO-Al-Al_2O_3 procedentes de la reducción de Al_2O_3. La elevada porosidad es esencial, ya que la velocidad de reacción es controlada por la difusión del gas de difusión a través de los poros de la capa del producto (Al_4C_3). Como se produce un cambio de volumen considerable, de carbono a carburo, los poros existentes en el carbono original se rellenan de cristales de carburo. Esto se confirmó en el análisis SEM. Para tener en cuenta este aumento de volumen y mantener una porosidad razonable en la capa de carburo, la porosidad del carbono original debe ser muy elevada, superior a 50% en volumen o un 60% en volumen.

Además, la porosidad debe ser relativamente uniforme. Uno de los coques metalúrgicos sometidos a prueba tenía una elevada porosidad pero no reaccionaba mucho. El coque tenía unos pocos poros grandes pero la mayoría del coque no era muy porosa. La superficie asociada con los poros grandes era pequeña comparada con el carbón vegetal de madera.

Otro de los requisitos para el carbono utilizado en la reducción carbotérmica es la cantidad de ceniza. La ceniza suele consistir en SiO_2, óxidos de hierro, otros óxidos y sulfuro de hierro. Estos óxidos y sulfuros se reducirán en el proceso, produciendo hierro, que resulta difícil eliminar del producto. Nuevamente, el carbón vegetal de madera es que el mejor cumple este requisito, ya que contiene la cantidad mínima de ceniza, si se compara con los demás carbonos probados, con la excepción del grafito, que no reacciona y no resulta una fuente práctica de carbono. El contenido de ceniza deberá ser de aprox. 6% en peso o menos, de preferencia en torno a 2% en peso a 4% en peso, sobre la base del peso de carbono fijado en el carbón vegetal de madera.

Tras la descripción de las realizaciones actualmente preferidas, no cabe duda de que la invención se puede realizar de otra forma dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Método para recuperar especies de vapor que contienen Al, a partir de un gas de salida producido en al menos un horno de fusión durante la reducción carbotérmica de alúmina para formar aluminio, donde el gas de salida comprende CO, vapor Al y subóxido de aluminio, que consiste en:

(a) encaminar el citado gas de salida hasta un reactor cerrado;

(b) proporcionar al reactor cerrado carbón vegetal de madera que tiene una porosidad comprendida entre 50% en volumen y 85% en volumen aprox. y una densidad aparente comprendida entre 0,4 g/cm^3 y 0,7 g/cm^3 aprox.; y

(c) contactar el carbón vegetal de madera con el gas de salida para producir un producto que comprende Al_4C_3.

2. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera tiene un diámetro medio de poro de 0,05 μm a 2,00 μm aprox.

3. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera tiene una porosidad en términos de volumen específico del poro mm^3/g respecto del diámetro del poro μm, elegida dentro del área de la figura 4.

4. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera es carbón vegetal de madera de eucalipto.

5. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal es *Eucalyptus Camalduensis*.

6. El método de la reivindicación 1 donde, en la etapa (c) se produce la difusión de una parte del Al_4C_3 formado dentro de la microestructura, que impregna una parte de los poros sin formar una capa superior de escoria de cobertura densa.

7. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera tiene un contenido de ceniza de 2% a 4% aprox., sobre la base del peso de carbono fijado en el carbón vegetal de madera.

8. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera tiene un gran número de poros interconectados.

9. El método de la reivindicación 1, donde el reactor cerrado es un reactor de lecho que se mueve a contracorriente.

10. El método de la reivindicación 1, donde el reactor cerrado es por lo menos un reactor de lecho fluido.

11. El método de la reivindicación 1, donde el carbón vegetal de madera en la etapa (c) produce por lo menos un 85% de conversión del carbono en el carbón vegetal de madera a carburo en forma de Al_4C_3.

12. El método de la reivindicación 1, donde el Al_4C_3 formado en la etapa (c) se vuelve a hacer pasar por el, por lo menos uno, horno de fundición para su ulterior reducción carbotérmica.

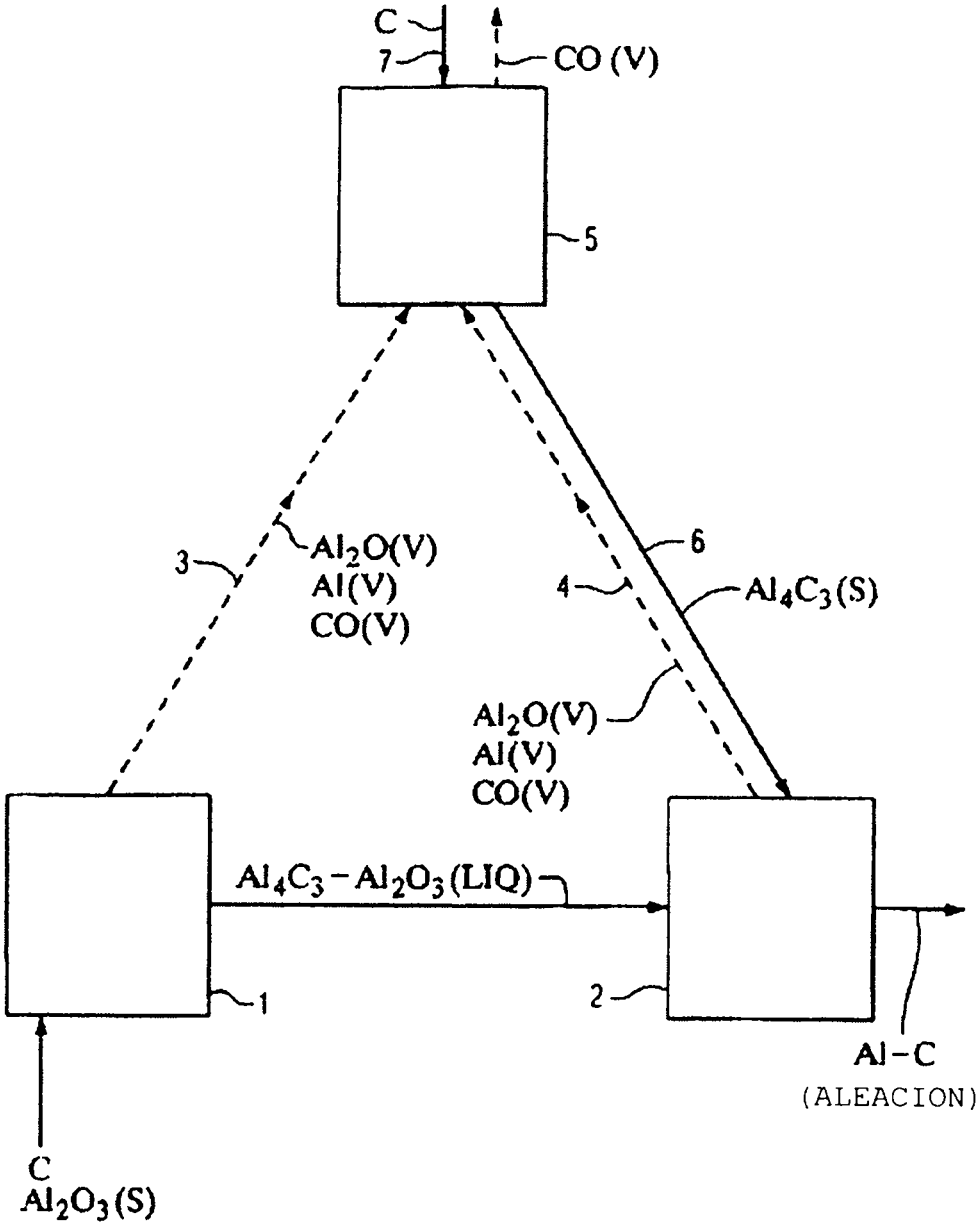

C
7
CO (V)
5
3
Al_2O(V)
Al(V)
CO(V)
4
6
Al_4C_3(S)
Al_2O(V)
Al(V)
CO(V)
$Al_4C_3 - Al_2O_3$(LIQ)
1
2
Al-C
(ALEACION)
C
Al_2O_3(S)

FIG. 1

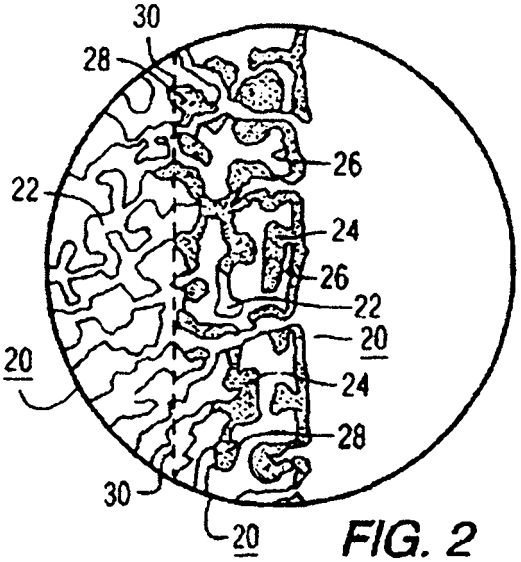

30
28
26
22
24
26
22
20
20
24
28
30
20

FIG. 2

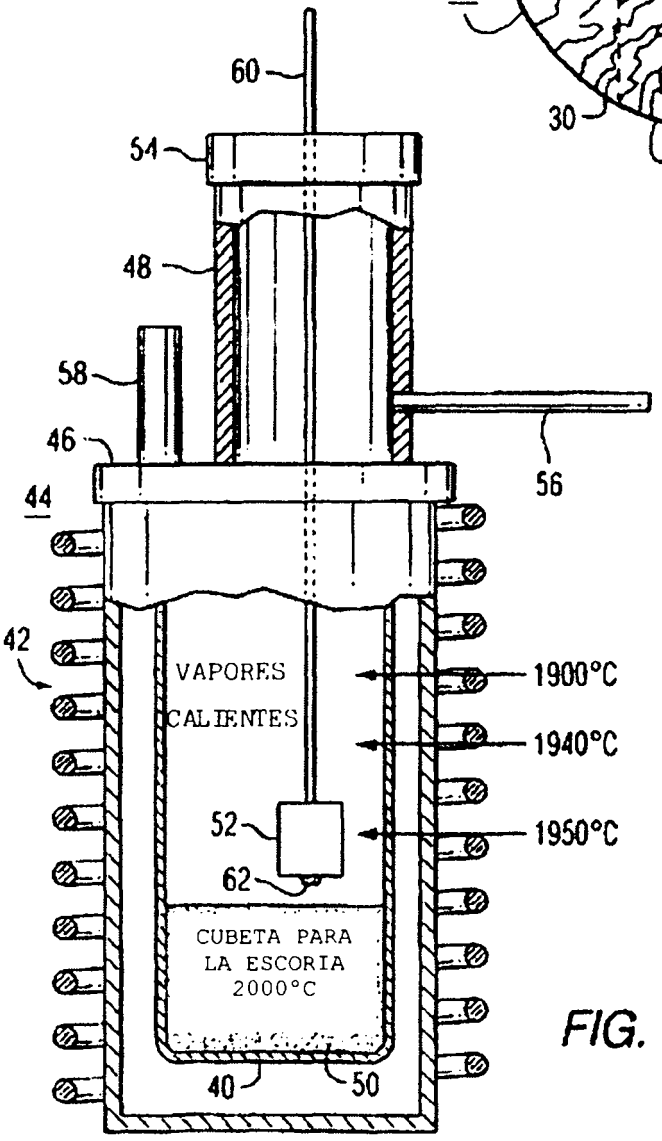

60
54
48
58
46
56
44
42
VAPORES
CALIENTES
1900°C
1940°C
52
1950°C
62
CUBETA PARA
LA ESCORIA
2000°C
40
50

FIG. 3

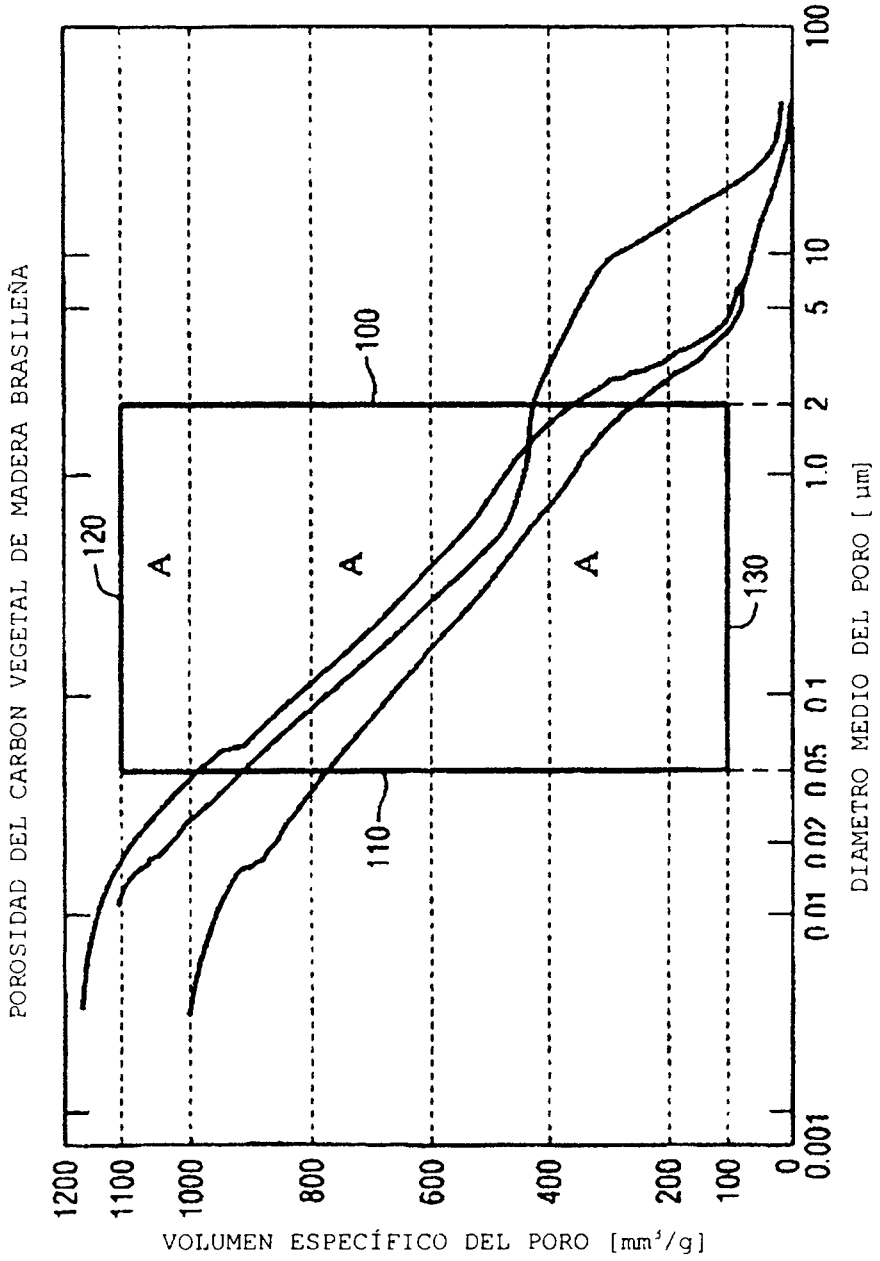

POROSIDAD DEL CARBON VEGETAL DE MADERA BRASILEÑA
VOLUMEN ESPECÍFICO DEL PORO [mm³/g]
DIAMETRO MEDIO DEL PORO [µm]
1200
1100
1000
800
600
400
200
100
0
0.001
0.01
0.02
0.05
0.1
1.0
2
5
10
100
A
A
A
100
110
120
130

FIG. 4