

⑫

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

⑳ Numéro de dépôt: **88400709.7**

⑤① Int. Cl.4: **C 10 C 1/00**

㉔ Date de dépôt: **23.03.88**

③① Priorité: **24.03.87 FR 8704054**

④③ Date de publication de la demande:
12.10.88 Bulletin 88/41

⑥④ Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

⑦① Demandeur: **Société Anonyme dite: NORSOLOR**
Tour Aurore, Place des Reflets
F-92080 Paris la Défense 2, Cedex 5 (FR)

⑦② Inventeur: **Cottinet, Denis** § Rue du Capitaine
Hazebrouck
Résidence le Bocquiau-Bât C-Entrée 1-App. 22
F.59320 Haubourdin (FR)

Buche, Serge
39, rue Pasteur
F.62300 Lens (FR)

Saint-Romain, Jean Louis
18 ter, Route de Fampoux
F-62223 Saint Laurent Blangy (FR)

Couderc, Pierre
78, rue Emile Zola
F-62400 Bethune (FR)

⑦④ Mandataire: **Chaillot, Geneviève**
Cabinet CHAILLOT 21, avenue Louise de Bettignies
F-92700 Colombes (FR)

⑥④ **Brai liant pour électrode et son procédé de fabrication.**

⑥⑦ Ce brai liant pour électrode, possédant un point de ramollissement C.I.A. compris entre 80°C et 150°C, une teneur en substances insolubles dans la quinoléine supérieure ou égale à 4% en poids, une teneur en résines $\alpha + \beta$ comprise entre 28 et 40% en poids, et une teneur en carbone fixe déterminée selon la norme ISO 6998, au moins égale à 51% en poids, est caractérisé par un domaine de transition vitreuse ΔT_g , déterminé par analyse calorimétrique différentielle, au plus égal à 50°C. Pour le fabriquer, on soumet un brai présentant une teneur en substances insolubles dans la quinoléine inférieure à 4% en poids à un traitement par ondes ayant une fréquence comprise entre 0,9 et 300 GHz. Ce traitement permet d'augmenter la teneur en carbone du brai, tout en lui conservant une bonne affinité envers le coke et tout en diminuant significativement son domaine de transition vitreuse.

Description

BRAI LIANT POUR ELECTRODE ET SON PROCEDE DE FABRICATION

La présente invention concerne les brais, en particulier les brais de goudrons de houille, sans toutefois être limitée à ces derniers.

Les brais de goudrons de houille sont constitués par le concentrat de la distillation des goudrons de houille. Les brais sont des mélanges complexes :

- 1) de molécules polyaromatiques, éventuellement porteuses de courtes chaînes aliphatiques ;
- 2) de molécules polaires à caractère acide ou basique (phénols, naphthols, carbazole, bases pyridiniques, etc.) ;
- 3) éventuellement, de particules insolubles en suspension (particules de type noir de carbone, cénosphères ou particules de coke polluées plus ou moins par des impuretés minérales).

On caractérise les brais et les goudrons par leur taux de substances insolubles dans les différents solvants ; ainsi, il est d'usage de considérer les trois fractions suivantes :

- 1) les résines α , constituées par la fraction insoluble dans la quinoline ;
- 2) les résines β , constituées par la fraction insoluble dans le toluène et soluble dans la quinoline ; et,
- 3) les résines γ , constituées par la fraction soluble dans le toluène.

On peut alors distinguer les goudrons servant à la préparation de brais selon leur teneur en résines α ; on appellera goudrons « bas α », les goudrons renfermant moins de 2% en poids de résines α .

La distillation des goudrons de houille permet d'obtenir, en des quantités sensiblement égales, d'une part, des huiles (benzène, toluène, xylène, les produits correspondants phénoliques et méthylés, naphthalène, huiles moyennes, anthracène, chrysène, etc.), et, d'autre part, le concentrat ou brai.

Parmi les applications des brais, on peut mentionner notamment leur utilisation en tant que liants dans la fabrication des électrodes de carbone ou de graphite, lesquelles sont utilisées pour la production d'aluminium et de métaux ferreux ou non ferreux.

Les brais sont caractérisés par différentes données analytiques, dont la connaissance permet d'apprécier leur valeur d'usage pour l'application choisie ; on donnera ci-après une définition des différentes caractéristiques des brais qui seront évoquées dans le présent mémoire descriptif :

- le point de ramollissement C.I.A. (Cube In Air), exprimé en °C, grandeur déterminée selon la norme ASTM D 3104-77 ;

- la teneur en résines α et la teneur en résines $\alpha + \beta$ (ou fraction insoluble dans le toluène) (exprimées en % en poids) obtenues par les modes opératoires indiqués dans les normes respectivement ISO 6791 et ISO 6376 ;

- la teneur en carbone fixe (exprimée en % en poids), qui traduit le rendement en coke ou le pouvoir en carbone du brai, cette teneur étant calculée selon la norme ISO 6998 ;

- l'affinité brai-coke mesurée selon le test de pénétration décrit par P. Couderc, P. Hyvernât et G.L. Lemarchand dans la revue « FUEL, 1986, Vol. 65, 2, 281-287 » ; ce test permet de caractériser les propriétés de pénétration et d'écoulement des brais dans un lit de coke (écoulement rapide ou retardé ; pénétration complète ou incomplète). Les courbes d'écoulement obtenues permettent d'obtenir deux températures caractéristiques :

- T_2 : température finale de pénétration

- T_1 : température obtenue par extrapolation du début de la courbe d'écoulement ;

- la mesure, par analyse calorimétrique différentielle (effectuée dans les conditions suivantes : un échantillon de 20 mg de brai est porté à 140°C, puis refroidi en 3 minutes jusqu'à -100°C, puis réchauffé à la vitesse de 30°C par minute), de la température et du domaine de transition vitreuse : T_g et ΔT_g .

Un brai-liant jugé satisfaisant pour la fabrication d'une électrode de carbone ou de graphite, respecte généralement les spécifications suivantes :

- un point de ramollissement C.I.A. de l'ordre de 100 à 130°C ;

- une teneur en résines α de l'ordre de 8 à 15% en poids ;

- une teneur en résines $\alpha + \beta$ de l'ordre de 28 à 35% en poids ;

- une teneur en carbone fixe de l'ordre de 54 à 62% en poids ; et

- une bonne affinité brai-coke (écoulement rapide ou peu retardé, pénétration complète).

Lorsque l'on part d'un goudron contenant plus de 4% de résines α , on obtient, par simple distillation, des brais répondant à ces spécifications. Par analyse thermique différentielle, on constate que ces brais ont toujours un domaine de transition vitreuse ΔT_g de l'ordre de 55°C.

En revanche, lorsque l'on distille un goudron « bas α », on obtient, pour le même point de ramollissement, un brai dont la teneur en résines α est au plus égale à 5% en poids, la teneur en résines $\alpha + \beta$ est de l'ordre de 25% en poids, et la teneur en carbone fixe est inférieure à 54% en poids. Ce brai, bien qu'ayant une bonne affinité envers le coke, est considéré comme trop pauvre en carbone. Pour pallier à cette déficience, il est possible de réaliser un traitement thermique à des températures supérieures à 350°C. Dans ces conditions, les brais obtenus présentent des teneurs en carbone fixe et en résines $\alpha + \beta$ acceptables. En revanche, leur affinité envers le coke est difficilement contrôlable. De plus, on note une nette augmentation du domaine de transition vitreuse ΔT_g .

Par ailleurs, l'expérience montre que de tels traitements, lorsqu'ils sont effectués dans des conditions

industrielles, s'accompagnent de phénomènes de cokéfaction et craquages liés à l'existence de gradients thermiques au voisinage de la paroi du four.

La présente invention est basée sur la constatation que la qualité d'un brai liant pour électrode peut être encore améliorée lorsqu'il présente en outre un domaine de transition vitreuse ΔT_g nettement plus restreint que ceux connus jusqu'alors. Comme on vient de l'indiquer, aucun procédé de fabrication ne permettait toutefois d'atteindre ce résultat jusqu'à présent.

La Société déposante a maintenant découvert qu'il est possible de réaliser une maturation du brai au moyen d'un traitement par ondes haute fréquence. Ce traitement permet d'augmenter la teneur en carbone fixe du brai, tout en lui conservant une bonne affinité envers le coke et tout en diminuant significativement son domaine de transition vitreuse.

La présente invention a donc d'abord pour objet un brai liant pour électrode, possédant :

- un point de ramollissement C.I.A. compris entre 80°C et 150°C,
- une teneur en substances insolubles dans la quinoléine supérieure ou égale à 4% en poids,
- une teneur en résines $\alpha + \beta$ comprise entre 28 et 40% en poids, et
- une teneur en carbone fixe, déterminée selon la norme ISO 6998, au moins égale à 51% en poids,

caractérisé en ce que son domaine de transition vitreuse ΔT_g , déterminé par analyse calorimétrique différentielle, est inférieur ou égal à 50°C.

De manière plus particulièrement préférée, le brai selon l'invention possède un domaine ΔT_g inférieur ou égal à 40°C.

Outre les caractéristiques précitées, le brai selon l'invention pourra avantageusement posséder l'une ou l'autre des propriétés d'écoulement suivantes, déterminées selon le test de pénétration précité (en utilisant une granulométrie moyenne du lit de coke de 120 μ m environ et une vitesse de chauffe de 20°C par heure) :

- un retard à l'écoulement $T_2 - T_1$ au plus égal à 15°C ;
- une température finale de pénétration T_2 au plus égale à 180°C.

La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'un brai tel que défini ci-dessus, procédé suivant lequel on soumet un brai présentant une teneur en substances insolubles dans la quinoléine inférieure à 4% en poids environ à un traitement par ondes ayant une fréquence comprise entre 0,9 et 300 GHz.

Le traitement par ondes haute fréquence consiste à convertir de l'énergie électrique en chaleur dans des matériaux diélectriques (isolants) contenant des molécules polaires. Les molécules polaires, soumises au champ électromagnétique, s'éloignent ou se rapprochent violemment, provoquant par collision un dégagement de chaleur.

De manière avantageuse, on utilise une fréquence classique de 2,45 GHz environ.

Conformément à la présente invention, on effectue le traitement en principe à la pression atmosphérique ; cependant, on peut sans inconvénient opérer sous une pression pouvant aller jusqu'à 20 bars.

La température à laquelle on effectue le traitement est contrôlée par la quantité d'énergie électrique fournie au système (magnétron). Elle est, de préférence, comprise entre 350 et 450°C, en particulier entre 380 et 420°C.

La durée du traitement est, de préférence, comprise entre 1 et 1200 minutes. Elle est d'autant plus courte que la température est plus élevée.

De plus, après le traitement selon l'invention, on pourra procéder, comme on le fait d'habitude, à une distillation complémentaire, par exemple sous pression réduite, pour atteindre le point de ramollissement C.I.A. désiré.

Par ailleurs, le procédé de la présente invention peut être mis en oeuvre en continu ou en discontinu.

Un avantage important du procédé selon l'invention, par rapport aux procédés traditionnels par chauffage électrique, réside dans une diminution importante de la durée de traitement, permettant une augmentation de la productivité. De plus, ce mode de chauffage permet d'éviter les phénomènes de cokéfaction et de craquage évoqués plus haut. On peut donc sans inconvénient travailler avec des températures plus élevées et des durées plus courtes.

La présente invention a également pour objet une électrode contenant un brai liant tel que défini ci-dessus ou obtenu par un procédé de fabrication tel que défini ci-dessus.

Dans les exemples qui suivent, on a comparé le traitement thermique de maturation de brai en continu, d'une part, par un chauffage classique dans un four électrique par effet Joule, et, d'autre part, par un traitement au moyen d'ondes haute fréquence selon l'invention, dans un four à micro-ondes.

EXEMPLES 1 et 2 (COMPARATIFS)

TRAITEMENT THERMIQUE DU BRAI DANS UN FOUR ELECTRIQUE

a) Principe

On préchauffe le brai jusqu'à une température de l'ordre de 200°C dans un fondoir, avant de l'acheminer vers un four tubulaire chauffé électriquement, fonctionnant en continu .

b) Descriptif de l'appareillage

Le fondoir utilisé consiste en un réacteur fermé, d'une capacité de 130 litres, muni d'une agitation mécanique, et chauffé extérieurement avec régulation, par des résistances électriques placées dans une enveloppe en acier et pouvant délivrer une puissance totale de 30 kW. L'enveloppe en acier constitue un « réservoir à calories » et permet d'évacuer les calories en excès par injection d'air comprimé, si on le juge nécessaire. Le brai peut ainsi être chauffé rapidement jusqu'à la température désirée, tout en évitant les points de surchauffe.

Le brai ainsi préchauffé dans le fondoir, dont la viscosité est de l'ordre de 50 centipoises, est ensuite véhiculé vers le four en continu grâce à une pompe à engrenages. Celle-ci est constituée d'un corps en acier inoxydable, muni d'une double enveloppe de préchauffage ; elle permet d'avoir des débits de l'ordre de 2 à 20 litres par heure. La double enveloppe et tous les tubes véhiculant le brai sont réchauffés grâce à un bain d'huile, à une température de l'ordre de 200°C.

Le four tubulaire est en acier inoxydable et il présente une capacité de 4 litres. Il est chauffé au moyen de résistances électriques, délivrant une puissance totale de 4 kW et placé également dans une double enveloppe en acier ayant la même fonction que celle équipant le fondoir. Le maintien de la température de maturation dans le four est assuré par régulation. Au-dessus du four, est placée une tête de colonne en pyrex qui permet de condenser les produits volatils afin d'en limiter la perte, de tels produits jouant un rôle important dans la réaction de polycondensation.

Le brai sortant du four à la température de maturation est refroidi par le même bain d'huile jouant le rôle d'échangeur. Des vannes de fond de cuve et de vidange sont placées dans le système, à différents endroits, et permettent l'évacuation rapide du brai en fin de réaction ou à tout moment. Le brai est ensuite recueilli et pesé en continu.

c) Conditions de la maturation

Avec le dispositif précité, on a pu opérer à une température allant jusqu'à environ 405°C. Toutefois, il est très difficile de dépasser cette température, en raison du départ très important, à la pression atmosphérique, de produits volatils lors de la maturation, de tels départs étant favorisés par des réactions de craquage dues à des effets thermiques au voisinage de la paroi. En effet, on observe une différence de température entre la paroi et le cœur du four qui est de l'ordre de 20°C, à la température de traitement précitée, pour un débit de l'ordre de 2,7 litres par heure.

Selon l'exemple 1, on soumet à traitement thermique, dans les conditions décrites ci-dessus, à la température de 405°C et pendant 175 minutes, un brai de goudrons de houille possédant un point de ramollissement C.I.A. de 84,7°C, une teneur en substances insolubles dans la quinoline (résines α) égale à 3,3% en poids, une teneur en résines $\alpha + \beta$ égale à 24,1% en poids et une teneur en carbone fixe égale à 48,0% en poids. Le brai liant obtenu à l'issue de ce traitement possède les caractéristiques indiquées au tableau ci-après.

Selon l'exemple 2, on soumet le brai liant obtenu à l'exemple 1 à une distillation éclair sous une pression de 0,145 bar de manière à éliminer 4,5% de l'huile qu'il contient. Le brai liant obtenu à l'issue de cette distillation possède les caractéristiques indiquées au tableau ci-après.

EXEMPLES 3 à 5

TRAITEMENT THERMIQUE DU BRAI DANS UN FOUR A MICRO-ONDES

a) Descriptif de l'appareillage

On utilise l'appareillage décrit précédemment, en remplaçant le four électrique par un applicateur de micro-ondes. Ce dernier est constitué par huit tronçons de guide empilés et décalés les uns par rapport aux autres de 90°. Chacun de ces tronçons est relié à un magnétron pouvant débiter 800 W, mais volontairement limité à 400 W pour protéger le magnétron contre une mauvaise adaptation. Ces magnétrons fonctionnent à la fréquence de 2,45 GHz. L'empilage de guides d'onde est traversé par un réacteur en quartz, d'une capacité utile de 1000cm³, dans lequel circule le brai liquide. Une gaine en quartz plonge dans le réacteur et permet, lorsque les magnétrons ne sont pas en service, de mesurer la température au sein du liquide. A la sortie du réacteur, un thermocouple permet la régulation en température.

b) Conditions de traitement

Contrairement au traitement thermique dans un four électrique, le traitement effectué dans l'appareillage décrit ci-dessus permet :

- de traiter des bras, avec un débit de 2,7 l/h, à toute température allant jusqu'à 450°C ;
- de supprimer la période de préchauffage ;
- de ramener la puissance utile à 2,7 kW au lieu de 3,2 kW.

Selon l'exemple 3, on soumet au traitement par ondes hautes fréquences, dans les conditions décrites ci-dessus, à la température de 415°C et pendant 45 minutes, le même brai de goudrons de houille que celui décrit à l'exemple 1. Le brai liant obtenu à l'issue de ce traitement possède les caractéristiques indiquées au tableau ci-après.

Selon les exemples 4 et 5, on soumet le brai liant obtenu à l'exemple 3 à une distillation éclair sous une

pression de 0,145 bar, de manière à éliminer respectivement 4,5% en poids (exemple 4) et 1,3% en poids (exemple 5) de l'huile qu'il contient. Les brais liants obtenus à l'issue de ces distillations possèdent les caractéristiques indiquées au tableau ci-après.

TABLEAU

Exemple	n°1	n°2	n°3	n°4	n°5
Point de ramollissement CIA (°C)	96	112,8	99	118	105
Teneur en résines α (% en poids)	4,6	7,3	4	8,5	5,5
Teneur en résines $\beta + \alpha$ (% en poids)	29	nd	28,6	37	32
Teneur en carbone fixe (% en poids)	51,5	56,3	51,3	58,6	53,5
ΔT_g	56	59	35	36	37

nd = non déterminé

Revendications

- 1 - Brai liant pour électrode, possédant :
 - un point de ramollissement C.I.A. compris entre 80°C et 150°C,
 - une teneur en substances insolubles dans la quinoléine supérieure ou égale à 4% en poids,
 - une teneur en résines $\alpha + \beta$ comprise entre 28 et 40% en poids, et
 - une teneur en carbone fixe, déterminée selon la norme ISO 6998, au moins égale à 51% en poids, caractérisé en ce que son domaine de transition vitreuse ΔT_g , déterminé par analyse calorimétrique différentielle, est inférieur ou égal à 50°C.
- 2 - Brai selon la revendication 1, caractérisé en ce que son domaine de transition vitreuse ΔT_g est inférieur ou égal à 40°C.
- 3 - Brai selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'il présente un retard à l'écoulement $T_2 - T_1$, selon le test d'affinité brai-coke, au plus égal à 15°C.
- 4 - Brai selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il présente une température finale de pénétration T_2 , selon le test d'affinité brai-coke, au plus égale à 180°C.
- 5 - Procédé de fabrication d'un brai liant pour électrode tel que défini à l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on soumet un brai présentant une teneur en substances insolubles dans la quinoléine inférieure à 4% en poids à un traitement par ondes ayant une fréquence comprise entre 0,9 et 300 GHz.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on utilise la fréquence de 2,45 GHz.
- 7 - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on conduit le traitement à la pression atmosphérique.
- 8 - Procédé selon l'une des revendications 5 et 6, caractérisé en ce qu'on conduit le traitement sous une pression pouvant aller jusqu'à 20 bars.

9 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 8, caractérisé en ce qu'on opère à une température comprise entre 350 et 450°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 9, caractérisé en ce qu'on conduit le traitement pendant une durée de 1 à 1200 minutes.

5 11 - Procédé selon l'une des revendications 5 à 10, caractérisé en ce que consécutivement au traitement, on procède à une distillation complémentaire pour atteindre le point de ramollissement C.I.A. désiré.

12 - Electrode caractérisée par le fait qu'elle contient un brai liant conforme à l'une des revendications 1 à 4 ou obtenu selon l'une des revendications 5 à 11.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 88 40 0709

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 250 571 (SOCIETE FRANCAISE DES PETROLES) * Page 10, lignes 16-26; page 5, lignes 26-40 * ----	1,9,10,12	C 10 C 1/00
A	FR-A-1 323 457 (THE COAL TAR RESEARCH ASSOCIATION) * Pae 3, tableau * ----	1,9	
A	US-A-4 545 879 (J.K.S. WAN et al.) * Colonne 3, lignes 1-5; colonne 4, lignes 52-68 * ----	5-7,10	
A	FR-A-2 392 143 (SOCIETE FRANCAISE DES PETROLES) * Page 2, lignes 34-40; page 4, lignes 32-41; page 5, lignes 1-25; page 6, lignes 5-23 * -----	5-7,10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.4)
			C 10 C D 01 F
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lien de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 08-06-1988	Examineur KERRES P.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			