



147835

H.V.

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de una patente de invención por veinte años en España, a favor del Dr. Ing. Johannes Wotschke, residente en Berlin-Dahlem (Alemania) Willdenow-Str.36

p o r

" PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR REACCIONES CONTÍNUAS ENTRE UN LÍQUIDO Y AL MENOS UNA SUSTANCIA SÓLIDA O LÍQUIDA "

= = = = =

El invento se refiere a uno de los procedimientos en que entre un líquido y al menos una sustancia sólida o líquida se realizan transformaciones o reacciones continuas y se propone mejorar este grupo de procedimientos, en los que por la transformación o como su resultado, junto con gas se origina u obtiene un líquido o vapor.

El nuevo procedimiento se funda en el conocimiento de que las sustancias sólidas solo pueden reaccionar entre sí en porciones superficiales siempre pequeñas, y en que por el contrario la velocidad de la reacción se aumenta considerablemente cuando

5

10



47835

2.-

con sustancias sólidas o líquidas reaccionan otras sustancias líquidas y/o gasiformes. Estas transformaciones con desarrollo de gas, especialmente aquellas que se realizan a temperatura elevada, suelen desde el comienzo poseer una grandísima velocidad de reacción. Hasta el presente no se ha podido en general realizarlas industrialmente, pues no han podido mantenerse. En efecto, si el líquido de reacción se vertía sobre la sustancia sólida o ésta se introducía y agitaba en el líquido como polvo de gran superficie, entonces con una gran velocidad de reacción se originaban rapidísimamente cantidades de gas extraordinariamente grandes, cuyo volumen era muchas veces varios miles de veces mayor que el de la sustancia sólida o líquida de partida. Este gas las envuelve por eso inmediatamente por completo, por ejemplo formando gran cantidad de espuma o hirviendo expulsa a modo de explosión el líquido circundante. Aun prescindiendo por completo de la dificultad de dominar cuantitativamente esta clase de transformaciones, significa por otro lado un descenso a modo de golpe de la velocidad de reacción y por consiguiente supone un enriquecimiento económico. La envoltura general debida al gas de reacción o al producto de ésta significa en efecto mas o menos la presentación del equilibrio entre los participantes de la transformación. Pero una velocidad de reacción, solo es grande cuando la transformación en marcha se dificulta al presentarse el estado de equilibrio y el producto de la transformación se elimina inmediatamente, de suerte que siempre se tenga la condición previa primitiva para la transformación en forma de nuevas sustancias y de nueva superficie. Pero la velocidad de reacción se reduce de modo antieconómico también cuando por ejemplo, una sustancia sólida reacciona con un líquido en una burbuja gaseosa y el líquido pierde en el punto de contacto su "actividad" por separación de las sustancias participantes en la reacción, sin poderse reemplazar de manera corriente y rápida ni con-



147835

3.-

servarse gracias a la conveniente unión con una masa fundida madre. En tales casos la reacción se torna esencialmente mas lenta y en general pronto cesa del todo hasta que, por ejemplo la burbuja se deshace y el núcleo se pone en contacto con nuevo líquido de refre-

5 -co.

Estas dificultades pueden bordearse cuando los granos de la substancia sólida reaccionan flotando sueltos sobre la superficie del líquido. En este caso puede aprovecharse totalmente la gran velocidad de reacción, pues

- 10 - el gas originado con gran volumen puede sin dificultad escapar libremente y sin formar burbujas.
- los demás productos de la reacción originados
- = o se disuelven inmediatamente en el líquido, si son solubles,
 - 15 = o se precipitan en él al fondo, si son insolubles y mas pesados, o
 - = por la fuerza del gas en la superficie se arrastran cuando son insolubles y mas ligeros.

Mediante una granulacion adecuada y una entrega conveniente del material se consigue que todos los productos de la reacción se eliminen instantáneamente del punto de reacción, que en el punto de contacto entre el cuerpo sólido y el líquido éste permanezca siempre alejado igualmente del equilibrio químico y que la velocidad de reacción permanezca siempre en su grado elevado y por lo mismo se aproveche totalmente.

20

25

Según esto, el nuevo procedimiento consiste en formar sobre un líquido que toma parte en la reacción y que es un producto de la transformación, una capa o superficie libre y mediante alimentación solo superficial de granos y/o gotas mantener dicha capa. Por consiguiente las transformaciones propiamente tales se verifican según el invento exclusivamente en la superficie de esta capa su-

30



147835

4.-

perficial del líquido. Aunque en esta transformación casi exclusivamente superficial participe solo siempre una pequeña fracción de las cantidades de substancias usuales en otro caso para estos métodos, la transformación se realiza con extraordinaria rapidez en la unidad de tiempo, casi a modo de explosión y alcanza de ordinario valores mucho mas elevados de los conocidos hasta ahora.

En efecto, a consecuencia de la superficie libre no se forman perturbaciones en la presión gaseosa ni acumulaciones de burbujas. Cuando según el invento cae por ejemplo un grano de mineral sobre una superficie de masa fundida que contiene carbono líquido entonces con una fuerte tendencia a la dilatación, junto con el oxígeno del mineral se origina inmediatamente un viento de óxido de carbono. Este sopla sobre la superficie del grano, lo revuelve en torbellino y lo remueve, con lo cual no solo se pone en contacto con la masa fundida una nueva porción de la superficie del grano, sino que también entra en el lugar de reacción una porción nueva de dicha masa. La perturbación del equilibrio físico-químico existente al principio al chocar el grano, se estabiliza así automáticamente según el invento gracias a la separación constante de los productos de la reacción.

El nuevo procedimiento se funda técnicamente en el conocimiento de que un nivel libre de líquido sustentado a base de leyes sencillas hidrodinámicas por el líquido situado por debajo, se sigue moviendo y se renueva, que además el líquido comunica constantemente su contenido térmico a la superficie libre momentánea y que también los participantes de la reacción, por ejemplo el carbono o el hierro, se difunden rápidamente hacia los puntos de reacción o separándose de ellos. Todo esto se ha de decir igualmente en el caso de un nivel o superficie libre sobre un líquido homogéneo y también para la superficie libre de líquido originada por ejemplo por la transformación sobre un líquido de otra clase.

En la fig. 1 del adjunto dibujo se ilustra esquemáticamente



147835

5.-

ejemplo de ejecución del invento. Un granito de mineral, que también puede estar representado por una gotita, cae sobre la superficie libre de un baño de hierro bruto fundido y por ejemplo fuertemente carburado. El baño contiene por consiguiente, además
5 de hierro elemental, carbono líquido. El granito de mineral roba a la superficie libre de la masa fundida en el punto de contacto, inmediatamente la cantidad de carbono necesaria para su transformación, esta cantidad de carbono forma óxido de carbono que en gran volumen escapa libre hacia arriba. El viento de óxi-
10 do de carbono así originado mueve en remolino al granito de mineral sobre la superficie libre del líquido, mientras que la masa fundida consumida en dicha superficie corre hacia todos lados como torbellino anular y bajo el grano asciende nueva masa fundida por el centro. En la superficie de la masa fundida queda una
15 cantidad correspondiente del grano de mineral de hierro reducido que girando en remolino se hace cada vez menor y que desciende hacia abajo e inmediatamente se reemplaza por nuevo hierro conteniendo carbono con el contenido térmico necesario para la transformación.

20 La fig. 2 ilustra la aplicación de un horno de inducción 1 conocido para la práctica del procedimiento. Por la acción de una bobina de inducción 2 la superficie de la masa fundida 3 se pone en movimiento en dirección de las flechas, de suerte que ante todo, la superficie de la masa se mueve corriendo desde los bordes
25 en sentido de las flechas hacia el rodeamiento 4 dispuesto en el centro. Si mediante el mecanismo giratorio de carga 5 se esparcen sobre la superficie 3 granos de mineral, por ejemplo por su periferia, entonces se realiza el proceso que se acaba de describir. Bajo el influjo del calor y del contenido de carbono líquido de
30 la masa fundida ésta reduce el mineral en su superficie. El óxido de carbono que se forma sale corriendo libremente sin dificultad



NE. 1949

147835

6.-

y marcha a la salida de gas 6 para su ulterior aplicación. El hierro dejado libre pasa fluído a la masa fundida. El grano de mineral se mueve en torbellino reduciéndose correspondientemente bajo el influjo del viento gaseoso y la corriente en la superficie de la masa, marchando al rebosamiento 4. La reacción se verifica tan rápidamente que los elementos de escoria del mineral no necesitan fundirse, sino que presuponiendo una composición adecuada, por ejemplo un contenido suficientemente elevado de cal, forman la llamada escoria seca. Esta en la reducción de hierro constituye frente a los métodos conocidos una característica del presente invento, ya que la superficie de la masa fundida debe siempre estar libre para recibir nuevos granos de mineral y por tanto necesita no estar cubierta por la escoria líquida. Tampoco esta escoria seca se emulsiona con la masa fundida, sino que marcha también al rebosamiento 4 escapando por él. Puede por ejemplo mediante la ramificación 8 para las escorias, acumularse en el depósito 13 para las mismas, mientras que la masa de mineral fundido puede dado el caso a través de un filtro 9 acumularse en un depósito intermedio 10 calentado en caso necesario y desde aquí evacuarse como chorro 11 a la tuba 12 de acabado. El carbono necesario por ejemplo para la reducción, se introduce de modo análogo al mineral por la admisión 5. El tamaño de los granos del mineral se obtiene por la velocidad del traslado sobre la superficie libre de la masa fundida, que puede también moverse por ejemplo mecánicamente, y por la necesidad de mantener para el esparcimiento de granos nuevos una superficie constantemente limpia. La escoria seca forma en cierto modo un polvo fino junto con el grano de mineral, de suerte que su evacuación puede también realizarse por medios adecuados, como insuflación o aspiración.

El tamaño del grano o de la gota de la substancia que se ha de tratar sobre la superficie de la masa fundida, puede naturalmente



ENE. 1940

147835

7.-

ser diverso dentro de límites muy amplios, por ejemplo de forma de polvo con un tamaño medio de 1 a 2 mm, o también formar bolitas pequeñas algo mayores. En todo caso el tamaño que se habrá de determinar en cada caso mediante ensayos previos y adaptar a la facultad de reacción del mineral, debe permitir un buen escape del gas y evitar todo hundimiento en el líquido. El tamaño de los granos debe también ponerse de acuerdo con la necesidad de una reducción continua en cierto modo en la cinta móvil de la superficie corriente de la masa líquida, de suerte que en el rebosamiento el grano de mineral se haya reducido por completo, mientras que en el punto de llegada el grano de mineral antes introducido haya dejado ya lugar al nuevo. La reacción o la eliminación del gas pueden favorecerse por el hecho de que los gases formados se aspiren, esto es, se trabaje con depresión. Pero cuando el desarrollo de gas es grande se puede también trabajar con cierta sobrepresión y suprimir así la entrada de gases extraños perjudiciales a la superficie libre de la masa fundida.

La reacción de la superficie libre de la masa fundida puede activarse considerablemente por el hecho de que juntamente con una mezcla de reacción se añada un catalizador que actúe bien sobre la tensión superficial, bien sobre la viscosidad del material de reacción o del líquido. Tales substancias son por ejemplo un metal terrecalcalino o cal tratándose de masas fundidas metalúrgicas, o alcohol octílico cuando se trata de líquido acuoso.

De este modo puede de manera continua trabajarse con elevada economía cuando se observan las características del invento, esto es, cuando se conserva libre la superficie de la masa fundida que constantemente se recubre de granos o gotas reaccionantes entre sí y que no se estorban recíprocamente, y de la correspondiente escoria seca, con cuya corriente se originan siempre nue-



147835

- 8.-

vas superficies libres para esparcir nuevos granos, mientras que el gas de reacción originado, sin que le estorbe la masa fundida ni hacer hervir a esta, escape libremente hacia arriba. La admisión del calor necesario de reacción en la superficie de la masa fundida puede según convenga obtenerse por los dispositivos mas diversos, por ejemplo mediante caldeo por horno de inducción, por horno de arco, por caldeo interior o exterior mediante gas, etc.

El procedimiento puede aplicarse a muchos procesos de producción de la metalurgia y de la química. La ventaja de mantener una elevada velocidad de transformación constituye su característica general. Mediante ensayos se ha comprobado por ejemplo que un grano de mineral con 2 mm de diámetro necesita para su reducción completa por este procedimiento solo 5 segundos, y con 1,2 mm de diámetro solo 1,5 segundos. Del hecho de que en el método según el invento el gas originado en la reacción puede recogerse inmediatamente y sin mezclarse con gases extraños, o sea de que es aprovechable, y que por otro lado frente a la velocidad de la marcha de la reacción en comparación con los métodos conocidos de caldeo, no se necesita aplicar calor adicional, se desprende la importancia económica del procedimiento. Este permite trabajar continuamente con velocidades apenas conocidas en este ramo y con el aprovechamiento mas económico del empleo de calor y material y llegar en estos puntos a un consumo correspondientemente elevado de la energía y del material muy próximo al teórico.

Junto con la producción de hierro bruto o de acero a partir de su mineral, por ejemplo según la fórmula $Fe_2O_3 + 3C \rightarrow 2Fe + 3CO$ el procedimiento ofrece la posibilidad, evitando siempre intensamente el que se presente algún estado de equilibrio, el reducir el contenido de carbono por esparcimiento escalonado del mineral que se ha de reducir y de producir correspondientemente acero de manera directa inmediata. El hecho de que aquí no haya



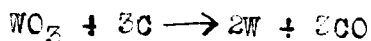
ENE 1931

147835

9.-

que emplear escoria líquida, sino que siempre reaccione mineral puro con el carbono que se ha de eliminar de la masa fundida de hierro, permite reducir intensamente y de modo regulable el contenido de carbono de la masa fundida.

5 El procedimiento sin embargo, puede también aplicarse ventajosamente por ejemplo a la obtención de aceros aleados. Si sobre la superficie libre de la masa fundida de un metal por ejemplo de hierro, se esparce un mineral metálico, entonces éste se alea, reducido de su mineral por el contenido de carbono de la masa fundi-
10 da, con el metal primitivo de la masa fundida. Por consiguiente estas aleaciones se pueden producir directamente del mineral del metal de la aleación. Si por ejemplo sobre la masa fundida de hierro se esparce del modo explicado óxido de wolfram, entonces, con formación correspondiente de óxido de carbono, el wolfram formado
15 pasa inmediatamente al hierro líquido según la fórmula:



Estos métodos de aleación pueden también aquí ejecutarse en porciones muy pequeñas y realizarse separadamente con gran pureza. Si por ejemplo se funden 550 gramos de hierro fundido exento de
20 wolfram en una masa fundida con superficie libre correspondiente y sobre esta superficie se incorporan 225 gramos de $((\text{FeMn})\text{WCO}_4)$, y en conformidad con la facultad de absorción de la superficie libre se mezcla con unos 100 gramos de coque, entonces se obtienen por ejemplo 575 gramos de acero con 12,73 % W.

25 Con este método de reacción rápida pueden también producirse aceros combinados en formas muy económicas y esto también precisamente de modo directo partiendo de sus minerales. Aquí por lo demás es de importancia el que los minerales de los metales de aleación se agreguen siguiendo el orden de su afinidad respecto
30 al oxígeno y esto de manera que dicha afinidad sea siempre mas al-



147835

10.-

ta. con el metal inmediato de la aleación, con objeto de que el metal ya reducido no arrastre consigo el oxígeno del mineral echado después y así se vuelva a oxidar y marche a la escoria.

Se fundieron por ejemplo: 700 gramos de hierro fundido. Sobre la superficie libre de su masa fundida se agregaron según el invento: 400 gramos de wolframita con 137 gramos de coque. Después que estos granos habían reaccionado totalmente, se esparcieron otros 140 gramos de mineral de hierro cromatado. El bloque definitivo pesaba 770 gramos y contenía

10

18,90 % W
4,23 % Cr
0,25 % C.

esto es, una aleación perfectísimamente aplicable para aceros ordinarios rápidos de tornera, los cuales después de la desoxidación ordinaria permitían también forjarse y templarse como los aceros rápidos de tornearse.

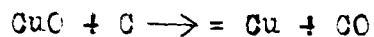
15

Según el invento es posible realizar no solo rapidísima y económicamente, sino también con seguridad procesos metalúrgicos como la decarburación ya mencionada, el desforado, la desulfuración, etc., siempre que se conserve la característica del invento de mantener en alto grado una tensión de reacción entre las sustancias que han de combinarse.

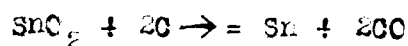
20

El invento puede además aplicarse para la producción de cobre o estaño, por ejemplo según los siguientes procesos:

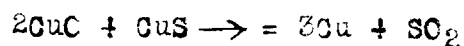
25



o



o



30

Las sustancias señaladas en estos procesos a la izquierda del signo de transformación se parten sobre una masa fundida de cobre con el tamaño adecuado de granos. El proceso marcha del modo ya explicado, formando, además de óxido de carbono y óxido de azufre que escapan en forma gaseosa, cobre o estaño y disolviéndose

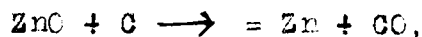


147835

11.-

en la masa fundida.

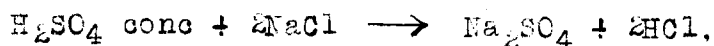
El procedimiento objeto del presente invento puede también aplicarse para la producción de metales en forma de vapor, reduciendo el mineral del metal correspondiente sobre la superficie de otro metal, con el que el primero no se alee. Por ejemplo sobre la superficie de una masa fundida de hierro en que está disuelto carbono o a la que se incorpora éste, se puede esparcir óxido de zinc y se logra la transformación



en la que el zinc en forma de vapor se arrastra junto con el óxido de carbono y puede inmediatamente condensarse.

El invento puede también ventajosamente aplicarse para el ataque de minerales complejos, gracias por ejemplo a que un mineral conteniendo zinc y cobre y esparcido sobre una masa fundida de hierro, ceda su contenido de zinc que con el óxido de carbono escapa hacia arriba en forma de vapor mientras que la porción de cobre pase líquida a la masa fundida de hierro para formar una aleación de cobre y hierro convenientemente ajustable.

El invento también puede aplicarse en la industria química y orgánica, así conservando sus características se obtienen transformaciones rápidas en los siguientes procesos:



En estos procesos el primer miembro a la izquierda del signo de transformación es el líquido sobre el que se echa el segundo miembro a la izquierda de dicho signo como substancia finamente dividida. La fórmula primera a la derecha del signo de transformación es la substancia original que se disuelve en el líquido y la segunda fórmula también a la derecha es el gas que escapa libre en el proceso.

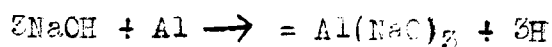
El invento puede también aplicarse por ejemplo para la ob-



147835

12.-

tención de hidrógeno según el siguiente proceso:



también aquí el aluminio se incorpora como polvo o virutas delgadas sobre la masa fundida de hidróxido de sodio.

5 N O T A.-
=====

La presente patente de invención comprende las siguientes reivindicaciones:

1.- Un procedimiento para realizar reacciones o transformaciones continuas entre un líquido y el menos una sustancia sólida o líquida, en las cuales transformaciones, juntamente con gas, se origina principalmente un líquido o se obtiene, caracterizado porque a la superficie libre del líquido se llevan superficialmente granos y/o gotas tan pequeñas y en tal cantidad que se sustentan por la superficie del líquido y conservándose dicha superficie reaccionan con él en su punto de contacto.

2.- Un procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque la cantidad de la sustancia incorporada en la unidad de tiempo o en una marca de trabajo a la superficie del líquido se regula para el aprovechamiento total de la velocidad de reacción entre la sustancia y el líquido.

3.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque simultáneamente con el material de finos granos o de forma de gotas se incorpora a la superficie del líquido otro material sólido también finamente dividido o líquido (por ejemplo un catalizador), que influya de manera regulable en la tensión superficial o en la viscosidad del líquido y dado el caso también de los materiales incorporados.

4.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 3, caracterizado porque a la superficie libre del líquido



147835

13.-

se incorporen sustancias adicionales de tal clase y tal cantidad que se origine sobre dicha superficie una escoria sólida seca en forma de polvo.

5 5.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 4, caracterizado porque se realiza en un depósito con rebosamiento y este rebosamiento se regula de tal manera que la superficie libre del líquido permanezca a igual altura y libre de los productos de reacción.

10 6.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 5, caracterizado porque en el líquido se provocan corrientes que mueven su superficie hacia el rebosamiento.

7.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 6, caracterizado porque las transformaciones o reacciones se realizan a una presión distinta de la atmosférica.

15 8.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7, para la obtención de un metal de su mineral, caracterizado porque el mineral se esparce sobre la superficie de una masa fundida del correspondiente metal, que contiene un medio reductor o se mezcla con él.

20 9.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 8, para la obtención de un metal de su mineral, caracterizado porque el mineral se reduce u oxida sobre la superficie de una masa fundida de un metal o de una aleación metálica que no se alea con el metal del mineral a la temperatura de reacción.

25 10.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 9, caracterizado porque la reacción se verifica sobre la superficie de un líquido entre el material sólido incorporado y un medio reductor simultáneamente incorporado, ambos siendo insolubles en el líquido.

30 11.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 10, para la obtención de hierro o acero, caracterizado porque



147835

14.-

el hierro o el acero se produce por reducción de un mineral de hierro con carbono diluido en hierro líquido sobre la superficie de una masa fundida de hierro o de acero, que sirva al mismo tiempo para disolver el carbono.

5 12.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 11 para la obtención de hierro o acero, caracterizado porque el mineral de hierro y el carbono por ejemplo en forma de carbón de madera o de coque se esparce sobre la superficie de una masa fundida de hierro o de acero, en una relación cuantitativa recíproca que se adapta según el contenido porcentual requerido de carbono en el hierro o acero que se ha de obtener y según la cantidad de carbono necesaria para la reducción.

10

13.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 12, para la obtención de aleaciones metálicas, caracterizado porque el mineral de uno o varios de los metales que se han de alear, se incorpora a la superficie de una masa fundida de otro de los metales que se han de contener en la aleación, juntamente con una sustancia que reduzca los metales de los minerales.

15

14.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 13, para la obtención de aleaciones de acero, caracterizado porque los minerales de los metales utilizados para la aleación en el acero, por ejemplo el wólfram, níquel, cobalto, cromo, etc., se esparcen sobre la superficie de una masa fundida de acero, donde se disuelve o al mismo tiempo se incorpora la cantidad de carbono necesaria para la reacción de estos minerales.

20

25

15.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 14, caracterizado porque minerales de metales fácilmente evaporables, como por ejemplo zinc, plomo, mercurio, se tratan en la superficie de una masa fundida de un metal, por ejemplo hierro, que contiene el medio reductor o al mismo tiempo se mezcla con este con lo cual se deja libre el metal fácilmente evaporable y pasa en

30



19 ENERO 1940

147835

15.-

forma de vapor y así se transporta para su condensación.

16.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 15, caracterizado porque la reducción de minerales oxidicos se realiza sobre la superficie de una disolución de carbono.

5 17.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 16, caracterizado porque el metal se pone en libertad de minerales sulfídicos por tratamiento en la superficie de una masa fundida que o se compone de un óxido metálico o lo contiene, o bien porque un óxido metálico se esparce sobre la masa metálica fundida
10 simultáneamente con el sulfuro metálico.

18.- Un procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 17, para la obtención de metales partiendo de minerales que contienen fósforo o azufre, cuyo contenido de fósforo o de azufre se eliminan por un aditamento que forma escoria, caracterizado porque
15 el aditamento se esparce sobre la superficie de la masa fundida en estado de fina división mecánica simultáneamente con el mineral.

19.- Procedimiento para realizar reacciones continuas entre un líquido y al menos una substancia sólida o líquida.- Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva y se ilustra con los dibujos que a la misma se acompañan.
20

Consta esta memoria de quince hojas foliadas y escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 19 de Enero de 1940.

