

ANO 1958

Expediente núm.



242855

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

PATENTE DE INVENCIÓN

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se acompaña a la solicitud de

una PATENTE DE INVENCIÓN por 20 años, en España

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED, de nacionalidad norteamericana domiciliado en NEW YORK (E.U.) calle de 195 Broadway núm.

por:

Procedimiento continua de refinación por redistribución de los ingredientes de un material fusible.

Nº 8623

Agente Sr. BOLIBAR

242855



P A T E N T E   D E   I N V E N C I Ó N

a favor de

WESTERN ELECTRIC COMPANY INCORPORATED - de nacionalidad norteamericana - domiciliada en NEW YORK (E.U.), 195 Broadway

por

"Procedimiento continuo de refinación por redistribución de los ingredientes de un material fusible".

====:OO:=====

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

Este invento se refiere a un procedimiento de refinación por redistribución de los ingredientes de sistemas fusibles soluto-disolvente, a fin de producir material

242855



de composición deseada. Los procesos o métodos aquí expues-  
tos son continuos, y utilizan los principios de la fusión  
por zonas de la patente EUA número 2.739.088, expedida el  
20 marzo 1956. En común con otros procesos de fusión por zo-  
5 nas, los mencionados aquí aprovechan variaciones de solubi-  
lidad del soluto en fases sólida y líquida adyacentes del  
material sometido a tratamiento, para redistribuir el solu-  
to, y pueden aplicarse a sistemas de metales y sus aleacio-  
nes; a sales y soluciones salinas, orgánicas e inorgánicas,  
10 y a otros sistemas soluto-disolvente que puedan someterse  
a transformación líquido-sólido.

Los principios de los procedimientos básicos de  
fusión por zonas y su posible aplicación universal son hoy  
bien conocidos entre los expertos de la especialidad. Den-  
15 tre del campo de la refinación solamente, estos procedimien-  
tos han encontrado aplicación en el tratamiento de un gran  
número de materiales, que comprenden cuerpos tan diversos  
como materiales semiconductivos, por ejemplo, silicio y  
germanio, y sales, como el nitrato potásico y el tricloru-  
20 ro de galio.

Sin embargo, los procedimientos de fusión por zo-  
nas descritos en la patente antes citada son, por lo gene-  
ral, procedimientos de cargas o tandas, y adolecen de cier-  
tas limitaciones inherentes a todos los procedimientos in-  
25 termitentes. El propósito principal del presente invento es  
adaptar ciertos principios básicos de la fusión por zonas  
a un modo de operar realmente continuo. La aplicación de  
los métodos aquí expuestos pueden proporcionar una econo-  
mía substancial en aparatos y en mano de obra cuando inte-  
30 rese elaborar una cantidad relativamente grande de mate-  
rial, y ofrece además ciertas ventajas que aumentan toda-



242855  
vía la flexibilidad de los procedimientos de fusión por zonas, convirtiendo en prácticas algunas operaciones que resultan difíciles con aparatos de cargas o de funcionamiento intermitente.

5                   Una ventaja importante en todas las operaciones continuas que comprende el procedimiento del invento es que se hace práctico el trabajo cerca de la distribución final o dentro de ella. Así como en la refinación zonal por cargas puede ser poco práctico aproximarse a la distribución  
10 final, porque la eficacia de los pasos disminuye a medida que aumenta su número, operando continuamente puede utilizarse con economía un periodo inicial largo, en el que se llegue cerca del estado constante. Una vez conseguido ese estado, todo el material tratado después, se elabora necesariamente en ese estado constante, si el material de esa  
15 composición definitiva se retira virtualmente al mismo tiempo que se introduce material de carga. En tal modo de operar, siempre que la composición de la carga sea uniforme, el material intermedio en el refinador sirve simplemente de  
20 vehículo para establecer la composición en las salidas.

Otras ventajas de la fusión continua por zonas - comprende la posibilidad de cristalizar en disolventes. En tal operación, los materiales A y B que han de separarse son introducidos en el aparato disueltos en un disolvente  
25 común C. Así como, operando por tandas, la adición de este disolvente requeriría su introducción repetida al comienzo de cada recorrido de la zona, en el procedimiento continuo aquí descrito, el empleo del disolvente C no complica la  
30 técnica, pues se añade como un simple componente de la carga.

Otra ventaja de este procedimiento es que un sis-



242855

tema de varios componentes se puede separar en tres o más productos, cada uno de ellos enriquecido en un componente particular, de suerte que un sistema ABC puede separarse en tres productos, uno enriquecido en A, otro en B, y el tercero en C.

5

Por conveniencia, el procedimiento de este invento se describe en términos de un sistema binario soluto-disolvente, en el que se supone, en términos generales, que el soluto es la impureza destinada a eliminarse, y que  $k$ , coeficiente de distribución, definido como la relación entre las concentraciones de soluto en el sólido congelado de una zona fundida y en el líquido de la zona, es constante y numéricamente inferior a 1. Debe entenderse que tal estipulación es sólo cuestión de conveniencia, y que el soluto, en algunas circunstancias, puede ser el componente en que se enriquece el producto deseado, y en otras, cada uno de los dos o más materiales finales puede ser un producto definitivo conveniente. También debe entenderse que los métodos expuestos sirven asimismo para tratar sistemas en los que uno o varios de los componentes tiene un coeficiente de distribución  $k$  numéricamente mayor de 1, y que el invento no ha de limitarse a su aplicación a sistemas binarios. Se confía en que este procedimiento hallará extenso uso en el campo de los semiconductores, por ejemplo, en el tratamiento de silicio o germanio aleados con pequeñas porciones de soluto o solutos a los que la teoría actual adscribe las propiedades semiconductoras extrínsecas de los citados materiales, por lo que a veces se designan como "impurezas apreciables" o "solutos apreciables".

10

15

20

25

30

El procedimiento del invento tiene por efecto separar soluto y disolvente, precisamente en la clase de fu-

42855



4  
sión zonal por cargas que se denomina a veces "refinación por zonas", pero además superpone al movimiento de las zonas las corrientes materiales de carga, desecho y producto. El aparato empleado para este procedimiento puede considerarse como una columna con una sección de enriquecimiento y otra de substracción, como en la destilación continua. En esa columna se introduce carga entre las dos secciones, y el producto y el desecho se retiran por ambos extremos. Los métodos aquí reseñados son también análogos a los de destilación continua, y son realmente continuos porque el movimiento de las zonas fundidas se puede interpretar en términos de reflujo, y porque graduando ciertos parámetros, las relaciones del reflujo pueden regularse a fin de obtener composiciones finales prefijadas.

5  
10  
15           El procedimiento del presente invento utiliza - corriente y contracorriente sin necesidad de elementos mecánicos, exceptuado el de movimiento de superficies de calefacción en un solo sentido.

20           El procedimiento de este invento no es el primero en que se adaptan los principios de fusión por zonas a la operación continua. Otros procedimientos continuos semejantes comprenden los descritos y reivindicados en las patentes estadounidenses 2.739.045 y 2.739.046, ambas expedidas el 20 de marzo de 1956. Por razones de conveniencia, al describir los métodos de este invento, para facilitar su diferenciación de los expuestos en dichas patentes anteriores, se mencionan como fusión zonal por "transporte de zonas".

25  
30           En consecuencia, el invento proporciona un procedimiento para distribuir ingredientes de un material fusible que contiene por lo menos dos, uno de ellos con un coeficiente de segregación distinto de la unidad. Regiones o

23  
242855



zonas relativamente calientes y frías, alternativamente es-  
paciadas, se hacen avanzar en una dirección a través de una  
porción al menos del material alojado en un receptáculo; la  
temperatura de la región caliente es por lo menos tan alta  
5 como el punto de fusión del material, y la de la región fría  
es inferior a tal punto de fusión. El material se retira del  
receptáculo, en una primera posición, en cantidad menor de  
la contenida en una región caliente, cada vez que se funde  
el material en dicha posición. Se agrega material fusible  
10 en una segunda posición, más elevada que la primera. Este  
material agregado es del sistema sometido a tratamiento, y  
su cantidad es igual a la retirada. Las condiciones de ela-  
boración son tales que cualquier acción en la cara superior  
del material fusible en tratamiento produce efecto, de modo  
15 que la retirada de material y la adición de éste se tradu-  
cen en una inclinación de la cara superior del material -  
tratado, entre la posición de substracción y la de adición.  
La posición más alta de la superficie inclinada correspon-  
de a la de adición de material.

20 En su forma de ejecución más simple, el procedi-  
miento de este invento utiliza una carga substancialmente  
horizontal en un recipiente abierto por arriba, con una sa-  
lida del producto junto a cada uno de los dos extremos de  
aquél, y una admisión de producto en posición intermedia.  
25 En actividad, el material de carga se introduce por la ad-  
misión de modo que la superficie del mismo quede inclinada  
desde la admisión hacia cada una de las salidas. Haciendo  
que una sucesión de zonas fundidas atraviesen la carga, por  
la acción de uno o varios calentadores y bajo la influen-  
30 cia de la gravedad, cada zona, por ejercer un influjo nive-  
lador sobre el material fundido que contiene, actúa intrín-



secamente como un vehículo de transporte, y esta acción sugirió el nombre de "transporte zonal".

Estas y otras características del invento se comprenderán mejor por la siguiente descripción detallada, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales indican:

Las figuras 1A y 1B, esquemas en elevación frontal y terminal, ambos en sección, de un procedimiento de transporte zonal monofásico simple;

Las figuras 2A y 2B, esquemas en elevación frontal y terminal, ambos en sección, de una variante del procedimiento de transporte zonal de las figuras 1A y 1B, destinada a mantener constante el volumen zonal;

La figura 3, un alzado frontal, en sección, de un procedimiento de transporte zonal como el representado en las precedentes figuras, con tabiques para regular más el transporte de material;

Las figuras 4A y 4B, esquemas de la circulación de soluto y de material en un procedimiento de transporte zonal monofásico;

Las figuras 5A y 5B, esquemas de la circulación de material y de soluto en un procedimiento de transporte zonal difásico típico, en los que se indica la retirada de tres productos, cada uno de ellos enriquecido en un distinto componente de la carga;

La figura 6, una perspectiva de un procedimiento de transporte zonal difásico, que muestra el efecto de un tabique sobre el transporte de material;

Las figuras 7A y 7B, esquemas de la circulación de material y de soluto en un procedimiento de transporte zonal polifásico;

La figura 8, una perspectiva de un aparato adecua-



do para uso en un procedimiento polifásico como el de las figuras 7A y 7B;

Las figuras 9A y 9B, esquemas de la circulación de material y de soluto en un procedimiento difásico;

5 Las figuras 10A y 10B, esquemas de tal circulación en un procedimiento difásico variante del de las figuras 9A y 9B, en el que una disposición distinta de tabique produce una separación entre dos de las corrientes de producto;

10 Las figuras 11A y 11B, esquemas de un procedimiento polifásico que utiliza la disposición de tabique de las figuras 10A y 10B.

En la descripción que sigue de las figuras, se admite lo siguiente:

- 15
1. El transporte zonal va de izquierda a derecha.
  2. Un soluto determinado tiene un coeficiente de distribución  $k$  numéricamente inferior a 1.
  3. Un producto final prefijado contiene menor cantidad de este soluto que la carga.

20 En las figuras 1A y 1B se representa un refinador, de transporte zonal monofásico en funcionamiento continuo. El aparato consiste en una larga pila o recipiente abierto 1, con un portillo de producto 2, un segundo portillo de producto 3, y una admisión 4. En este supuesto, el producto extraído por el portillo derecho 3 en la figura 1A está

25 enriquecido en soluto, y se considera por ello como desecho, mientras que el material retirado por el portillo izquierdo 2 de la figura 1A contiene menos soluto que la carga, y se considera como producto.

30 El material 5 sometido a tratamiento se inserta en el aparato por la admisión 4, y se hace que zonas fundi-



12855

das 6 y 7 vayan avanzando a través de este material, de izquierda a derecha, por medio de calentadores adecuados cualesquiera, como el calentador 8 de la figura 1B, el cual se mueve de izquierda a derecha con relación a la pila 1.

5 Un volumen  $P$  de carga a través de la admisión 4 mantiene el material 5 a la altura  $h_a$  por encima de la salida de producto 2, y a la altura  $h_b$  por encima de la salida de desecho 3. En estas condiciones, la configuración constante de la superficie de la carga 5 se aproxima a una línea recta en cada dirección, desde la admisión 4 hasta la salida de producto 2 y desde la admisión 4 hasta la salida de desecho 3, con un declive  $+h_a/L_E$  en la sección de enriquecimiento 9-10 y  $-h_b/L_S$  en la sección de substracción 10-11. El volumen de caudal por paso de zona viene dado por el área del triángulo de trazos 12-13-14 indicado en el extremo izquierdo de la carga 5, el cual denota el líquido que se derrama cuando una zona fundida de longitud  $\ell$ , como la zona 6, se halla en su posición inicial en el extremo izquierdo de la pila 1.

20 En las condiciones indicadas, los volúmenes de caudal por paso de zona son:

$$P = h_a \ell^2 / 2L_E \quad (1)$$

y 
$$W = h_b \ell^2 / 2L_S \quad (2)$$

25 donde  $P$  designa el volumen circulante de producto;  $h_a$ , la elevación o altura de enriquecimiento de la carga 5 en la admisión 4 por encima de la altura de carga 5 en el portillo de producto 2;  $\ell$ , la longitud de la zona fundida en la dirección de recorrido;  $L_E$ , la longitud de la carga entre la admisión y el producto, es decir la longitud 9-10 de la carga 5;  $W$ , el volumen circulante de desecho, es decir el

30



42855

que sale por el portillo de desecho 3;  $h_p$ , la elevación o altura de substracción de la carga en la posición de entrada, por encima de la altura de la carga en el portillo de desecho 3; y  $L_s$ , la longitud de la sección de substracción, o longitud de la carga entre la posición de entrada y el portillo de desecho, es decir la longitud 10-11 de la carga 5, estando todas las cantidades expresadas en unidades compatibles.

En tales circunstancias, la corriente P es opuesta al transporte zonal, mientras que la corriente W lleva la misma dirección del transporte zonal, aunque debe advertirse que estas direcciones provienen solamente del convenio mencionado antes. Las corrientes de volumen P y W pueden regularse por separado variando los parámetros de alturas, longitudes de secciones, longitudes de zona y anchuras de sección transversal. En este sentido, debe señalarse que las corrientes de producto y de desecho no dependen de la altura de sección transversal, aunque, como se verá luego, esta última dimensión está relacionada con la composición del producto y del desecho.

El procedimiento de este invento no depende del transporte de material por efecto de cambio de densidad, y para simplificar la exposición, se supone que ese transporte no existe. Desde luego se reconoce que cuando se produce un cambio de densidad de la fase sólida a la líquida, puede transportarse una pequeña cantidad de material por obra del paso de las mismas zonas fundidas, ya se trate de un procedimiento discontinuo o de un procedimiento continuo. Por ejemplo, en un sistema de germanio en el que la densidad de la fase líquida supera a la de la sólida, el transporte de material por efecto del cambio de densidad sigue la direc-

23



242855

ción del paso de zona.

El cálculo del transporte de material por efecto del cambio de densidad se ha analizado en la bibliografía (véase por ejemplo, W.G.Pfann, Transactions of A.I.M.E, 5 1953, vol. 197, pág. 1441). El citado artículo expone asimismo ángulos críticos de inclinación que pueden utilizarse en el aparato con el fin de eliminar este mecanismo de transporte de material, si se quiere.

Por razones bien conocidas para los familiarizados con procedimientos continuos a reflujo, como la destilación fraccionada, se considera conveniente aumentar la sección transversal de la columna en la dirección de la admisión. La conveniencia de tal cambio de sección transversal se deriva del reconocimiento de que aumentan las corrientes de reflujo al aproximarse a la admisión. Puede calcularse el aumento óptimo de la sección transversal (véase, 15 por ejemplo, M.Benedict, Multistage Separation Processes, Transactions of A.I.C.E., 1947, vol. 43, pág. 41).

El procedimiento de este invento, por contar con el movimiento de gravitación del material fundido desde la 20 posición de entrada, en cada una de dos direcciones que siguen planos inclinados hacia los portillos de salida, se adapta bien al aumento de sección transversal de la columna en la dirección de la admisión. El aparato básico representado en las figuras 1A y 1B, que utiliza una pila de fondo plano, tiene la propiedad inherente de proporcionar el trazado mejor de la columna, y basta sólo disponer los declives convenientes de carga para obtener el aumento apetecido de volumen en la dirección de la admisión. La sección 25 transversal puede ajustarse aún más variando la longitud de zona y también la anchura de la pila a lo largo de la 30

23



242855

misma.

5 Pero la variación del volumen zonal en la dirección de la admisión no es una característica obligada de este invento. El cambio de trazado que puede traducirse en un volumen zonal constante para todo el aparato, comprende  
10 disminuir la anchura de la pila en la dirección de la admisión; reducir la longitud de las zonas en la misma dirección, e inclinar las superficies del fondo de la pila para hacerlas paralelas al declive natural de la carga. Un aparato que responde a este último trazado se representa en las figuras 2A y 2B.

15 El aparato de las figuras 2A y 2B funciona exactamente lo mismo que el de las figuras 1A y 1B, salvo que el fondo de la pila 20 está inclinado en 21 y 22, paralelo a las superficies en declive de la carga 23 en 24 y 25, con objeto de hacer constante el volumen zonal. Como en el procedimiento de las figuras 1A y 1B, en la carga 23 se producen zonas 26 y 27, y se hacen pasar a través de la carga 23, por influencia de calentadores móviles, como el calentador 28, que se mueve de izquierda a derecha. El material de alimentación se introduce en forma líquida, granular u  
20 otra a través de la admisión 29, que puede constituir un portillo de salida de otro refinador. El transporte de material se efectúa como en el procedimiento de las figuras 1A y 1B, utilizando la corriente de gravedad y las zonas fundidas como vehículos. Cada vez que una zona fundida se encuentra en su posición inicial en el extremo izquierdo de la pila 20, se retira material fundido, como producto, por el portillo de producto 30, y la cantidad de material retirado se representa en esquema por el triángulo 31-32-33 para cada zona de longitud  $l$ . Cada vez que una zona como la

25

30

242855<sup>3</sup>



26 o 27 se encuentra en su posición final en el extremo de-  
recho de la pila 20, se retira material de desecho por el  
portillo respectivo 34. En estas figuras se emplean los mis-  
mos símbolos que en las figuras 1A y 1B para alturas, longi-  
tudes de sección de enriquecimiento, etc., de modo que las  
corrientes de volumen en este aparato pueden calcularse -  
también a base de las ecuaciones (1) y (2).

De ordinario, la inclinación de las superficies  
de la carga en aparatos como el de las figuras 1A y 2A, y  
las condiciones térmicas de elaboración, son tales que la  
corriente de material líquido se limita a la zona fundida  
de que se trate, de modo que ese material no circula pasada  
la superficie límite de esa zona. Aun cuando se produzca tal  
circulación, como puede ocurrir cuando la inclinación de la  
superficie de la carga es grande, o cuando el gradiente de  
temperatura en la interficie, o superficie intermedia, só-  
lido-líquido, más distante de la zona es pequeño, cualquier  
material que rebasa la zona se congela generalmente sobre  
la superficie del material sólido adyacente de la carga, e  
interrumpe todo rebosamiento ulterior. Una pequeña cantidad  
de ese exceso, aunque reduce naturalmente algo la eficacia  
de separación, no suele ser tan grave que requiera adoptar  
precauciones inoportunas. Sin embargo, cuando interese re-  
ducir tal desbordamiento, bastará una variación del apar-  
to según se representa en la figura 3. Este problema puede  
ser más grave en la sección del aparato en que el transpor-  
te de material sigue la dirección del paso de zona, como la  
sección derecha o de substracción de las figuras 1A y 2A.

El método de la figura 3 es similar al de las fi-  
guras precedentes, y se realiza en un aparato compuesto de  
una pila 40 de fondo plano, una admisión 41, un portillo

242855



de producto 42, un portillo de desecho 43, y uno o varios calentadores no representados, de donde resultan una o varias zonas fundidas 44, con interficio anterior 45 e interficio posterior 46, que se mueven a través de la carga 47, de izquierda a derecha. Como en los casos ya descritos, la carga se introduce por la admisión 41, y el producto y el desecho se retiran por los portillos 42 y 43, respectivamente, cada vez que una zona fundida 44 se encuentra en la posición final adecuada dentro de la carga 47. El material se transporta por corriente de gravedad, utilizando las zonas móviles, como la 44, en calidad de vehículo. El aparato representado en esta figura difiere de los anteriores en que incluye una serie de tabiques verticales 48 que descenden un poco por debajo de las superficies 49 y 50 de la carga 47. Tales tabiques, que pueden hacerse de cualquier material adecuado no contaminante, con punto de fusión substancialmente más elevado que el del material de carga 47, sirven para evitar todo rebosamiento substancial de material por las superficies inclinadas 49 y 50, más allá de la interficie sólido-líquido en declive de la zona 44, tal como la interficie 46 de la zona fundida 44 representada, por ejemplo.

Este aparato de transporte zonal de las figuras 1A y 1B, y su funcionamiento, pueden representarse como muestran las figuras 4A y 4B. En estos esquemas, la carga F entra por algún punto 55 en la columna 56, y los productos finales  $P_a$  y  $P_b$ , designados por P y W, según nuestro convenio, salen por los extremos izquierdo y derecho 57 y 58 de la columna 56, respectivamente. Si la carga F consiste en un disolvente A con una pequeña concentración de un soluto B, cuyo  $k$  es menor de 1,  $P_a$  será más pobre en B y  $P_b$  más

242855



rico en B que la carga. En común con otros procedimientos continuos, un funcionamiento eficaz requiere generalmente que la carga se introduzca en el punto en que su composición sea aproximadamente la misma que dentro de la columna.

5 Las figuras 5A y 5B son representaciones esquemáticas de un método de transporte zonal difásico, cuyo empleo produce la separación de un sistema de tres componentes. Como ejemplo, en el refinador 60, por su admisión 61, se introduce una carga F compuesta de disolvente A, una pequeña cantidad de soluto B, con  $k$  mayor de 1, y una pequeña cantidad de un soluto C con  $k$  menor de 1. El paso de la zona, de acuerdo con lo convenido, va de izquierda a derecha, como indican las flechas de trazos.

15 El tabique 63, según se indica, ocupa toda la sección transversal del refinador, evitando así el contacto entre la zona fundida 64 y la zona fundida 65 durante el paso a lo largo del tabique. En estas condiciones, el producto  $P_a$  retirado del extremo izquierda del refinador 66, es más rico en B, y el producto  $P_b$  retirado del extremo derecho del refinador 67 está enriquecido en el componente C. El enriquecimiento en B de  $P_a$  indica necesariamente una reducción de componente C que dicho producto contiene. De manera análoga, el producto  $P_b$  contiene menos componente B que el material de alimentación. La segunda sección del refinador, situada debajo del tabique 63, redistribuye de nuevo los componentes de los productos  $P_a$  y  $P_b$ , lo cual da un tercer producto  $P_c$ , que se retira por 68 y está enriquecido en disolvente A.

25 Para figurarse la segunda sección del refinador, hay que recordar que la composición  $P_a$  consta en primer lugar de disolvente A y soluto B, este último con un coefi-



242655

ciente  $k$  de segregación mayor de 1; y que la composición  $P_b$  comprende ante todo disolvente A, más soluto C con coeficiente de segregación inferior a 1. Considerando el producto  $P_a$  separadamente, se ve que el paso de la zona 65 de izquierda a derecha a través de este material, en la parte baja del refinador, debajo del tabique 63, produce una nueva concentración de componente B en la región terminal 66 del refinador y un enriquecimiento en solvente A en el portillo 68. El paso similar de la zona 65 de izquierda a derecha en la parte inferior derecha del refinador da por resultado una nueva separación de los ingredientes del producto  $P_b$ , que se traduce asimismo en un movimiento neto del disolvente A hacia el producto retirado por 68. Como se apreciará mejor con referencia a la figura 6 que ha de describirse, el transporte de material en la segunda sección del refinador, representada esquemáticamente como la porción del mismo situada debajo del tabique 63 en la figura 5A, se efectúa en virtud de la corriente de gravedad de material fundido dentro de zonas tales como 65, por declives cuya altura menor corresponde a la posición 68, mientras que su altura mayor corresponde a las posiciones de las elevaciones menores de las superficies inclinadas de la porción de carga comprendida en la parte superior del refinador. Aunque, como se representa en esa figura, las corrientes que convergen en la posición 68 se combinan para dar el producto  $P_c$ , tal combinación es innecesaria, de modo que dos productos separados, ambos enriquecidos en A con relación a los compuestos  $P_a$  y  $P_b$ , pueden retirarse de portillos adyacentes divididos por el tabique 69, indicado en la figura 5A como una línea de trazos. Si se emplea un tabique 69, los dos productos retirados a cada lado de este tabique se representan por fle-



242855

chas de trazos  $P'_c$  y  $P''_c$ . Desde luego, no es necesario que  $P_c$  y  $P$  estén en posiciones correspondientes en el refinador; la situación óptima de estos portillos depende de la composición del material en tratamiento.

5                    En la figura 6 se representa en perspectiva un pormenor del aparato en que se efectúa el procedimiento de las figuras 5A y 5B. El tipo de aparato expuesto es de pila abierta, con pared exterior 60 y tabique central 63. La carga se introduce por el portillo 61; el producto  $P_b$  se retira por el portillo 67, y el producto  $P_c$ , por el portillo 10 68. Se observa que el nivel más alto del material de carga 70 corresponde a la posición de alimentación 61, y el nivel más bajo corresponde a la posición del portillo 68, mientras que el material se halla en un nivel intermedio en el 15 portillo 67. La superficie alta del material de carga 70 tiene un declive opuesto y niveles distintos a uno y otro lado del tabique 63. La superficie del material de carga 70 entre el extremo del tabique 63 y el portillo 67 es común a las secciones primera y segunda del refinador, con una pendiente pequeña, pero definida, de la superficie en esta re- 20 gión, que corresponde a la escasa rapidez de extracción de material de composición  $P_b$  por el portillo 67.

Aunque el método de las figuras 5A, 5B y 6 se ha descrito referido a un sistema de alimentación ABC, en el 25 que interesa separar cada uno de los tres componentes, puede considerarse también como un sistema binario BC, con coeficientes de segregación  $k$  en un material disolvente A cuya adición provoque una separación más completa. El método representado, por dejar extraer material disolvente A purificado, 30 permite retirar una concentración mayor de B y C por cada extremo del refinador.

242855



Para algunos sistemas, a menos que la circulación sea muy lenta comparada con la de reflujo zonal, el producto  $P_c$  retirado en el método de la figura 6 puede aún enriquecerse más en relación con el disolvente A. En tales condiciones, pueden disponerse en cascada refinadores de dos secciones como el de las figuras 5A, 5B y 6, para purificar más ese material disolvente. Las figuras 7A, 7B y 8 son diagramas y esquemas del procedimiento y del aparato, con una cascada triple de tales aparatos de sección doble. Este aparato se compone de tres refinadores de sección doble 80, 81 y 82, cada uno de los cuales funciona como el de la figura 6, con el tercer producto de cada escalón utilizado como carga para el siguiente. De igual modo que en los otros modos de ejecución del procedimiento de este invento, todas las corrientes se regulan de modo directo por las diferencias de nivel entre los portillos. Un material de alimentación, designado por  $F_1$  para los fines de las figuras 7A y 7B, con disolvente A como ingrediente principal, soluto B con coeficiente de segregación mayor de 1, y soluto C con coeficiente de segregación menor de 1, se introduce por el portillo de admisión 83. Las superficies de este material de carga están en declive en la primera mitad de la primera cascada 80, en la dirección de ambos portillos 84 y 85. Al pasar la zona de izquierda a derecha, el producto retirado por el portillo 84 está enriquecido en soluto C, y el retirado por el portillo 85 lo está en soluto B. La superficie del material en tratamiento en la parte inferior o segunda de la primera cascada 80, debajo del tabique 86, es inclinada, con elevaciones máximas en posiciones correspondientes a los dos extremos del tabique 86, y con la mínima a nivel del portillo 87. El material que pasa por el porti-



242855

llo 87 está enriquecido con relación al disolvente A.

Este material se considera ahora como una segunda carga designada por  $F_2$  en la figura 7A, introducida en el segundo refinador 81 de cascada. Supóngase que los productos  $P_{a2}$  y  $P_{b2}$ , retirados respectivamente por los portillos 88 y 89, son de composición idéntica a la de los productos  $P_{a1}$  y  $P_{b1}$ , retirados por los portillos 85 y 84 del primer refinador 80 de cascada. En estas circunstancias, el paso de zona por la segunda mitad del refinador 81, debajo del tabique 90, se traduce en circulación de un material más enriquecido en disolvente A por el portillo 91.

En el refinador que representa la figura 8, el proceso se repite de nuevo en el tercer refinador de cascada 82, considerando como  $F_3$  el producto retirado por el portillo 91; de aquí resulta que el producto  $P_{a3}$  retirado por el portillo 92 tiene la composición de los productos  $P_{a1}$  y  $P_{a2}$ ; que el producto  $P_{b3}$  retirado por el portillo 93 tiene la composición de los productos  $P_{b1}$  y  $P_{b2}$ , y que el producto tercero  $F_4$ , retirado por el portillo 94 de la segunda mitad del refinador de cascada 82, debajo del tabique 95, está aún más enriquecido con relación al disolvente A.

Aunque, por razones de sencillez, el proceso de cascada múltiple se expone a base de condiciones de circulación que den productos A de igual composición y productos B también de composición igual, esto no es una condición obligada del procedimiento. El efecto de las condiciones de circulación sobre tales composiciones se explica más adelante.

Las siguientes escalas de circulación se presentan para indicar el grado de separación que se puede obtener utilizando el procedimiento de triple cascada de las



figuras 7A, 7B y 8. Todos los valores que se indican son calculados, a base de un sistema ternario hipotético particular. Este sistema ternario consta principalmente de un componente A, y comprende además pequeñas cantidades de un soluto B con coeficiente de segregación  $k$  mayor de 1, y de un soluto C con coeficiente de segregación  $k$  menor de 1. Los solutos B y C se hallan presentes a concentraciones iguales, y se segregan igualmente en direcciones opuestas en el refinador. Para los fines de estas escalas, el caudal  $F_1$  es de 100 volúmenes por unidad de tiempo. La composición de carga  $C_f$  de cada uno de los dos solutos es de 0,2% en volumen, de modo que  $C_f(B) = C_f(C) = 0,2\%$  en volumen. Los símbolos empleados en las siguientes escalas son los de las figuras 7A y 7B.

ESCALA 1ª

Los volúmenes de A, B y C en  $F_1$  son  $99,6A + 0,2B + 0,2C = 100$ . Suponiendo una colocación adecuada de los portillos 87, 91 y 94, y cantidades convenientes de productos retirados, las composiciones de los productos  $P_{a1}$ ,  $P_{a2}$  y  $P_{a3}$  son idénticas a las de  $P_{b1}$ ,  $P_{b2}$  y  $P_{b3}$ . El trazado del aparato que se utiliza en esta escala es tal, que cada uno de los productos  $P_{a1}$ ,  $P_{a2}$  y  $P_{a3}$  contiene 10% de B y una cantidad insignificante de C, y cada uno de los productos  $P_{b1}$ ,  $P_{b2}$  y  $P_{b3}$  contiene 10% de C y una cantidad insignificante de B. Sea  $P_{a1} = P_{b1} = 1$  volumen.

$$P_{a1} = 0,9A + 0,1B = 1,0 \text{ volumen}$$

$$P_{b1} = 0,9A + 0,1C = 1,0 \text{ volumen}$$

$$F_2 = 97,8A + 0,1B + 0,1C = 98 \text{ volúmenes}$$

que contienen alrededor de 0,1% de A y alrededor de 0,1% de B.

Retirando  $P_{a2}$  y  $P_{b2}$  a la concentración de 10%

242855



de los solutos B y C, respectivamente, por volúmenes mitad de los de  $P_{a1}$  y  $P_{b1}$ .

$$P_{a2} = P_{b2} = 0,5 \text{ volumen}$$

$$P_{a2} = 0,45A + 0,05B = 0,5 \text{ volumen}$$

5  $F_3 = 96,9A + 0,05B + 0,05C = 97 \text{ volúmenes}$

que contienen alrededor de 0,05% de B y alrededor de 0,05% de C.

Retirando asimismo la mitad de las cantidades de B y de C contenidas en  $F_3$ .

10  $P_{a3} = P_{b3} = 0,025 \text{ volumen}$

$$P_{a3} = 0,225A + 0,025B = 0,25 \text{ volumen}$$

$$F_4 = 96,45 + 0,025B + 0,025C = 96,5 \text{ volúmenes}$$

que contienen alrededor de 0,025% de soluto B y 0,025% de soluto C.

15 En las condiciones mencionadas, se ve que en tres fases continuas escalonadas en el punto de alimentación, el contenido en impurezas de A, retirado en el portillo 94 como  $F_4$ , se ha reducido en un factor aproximado a 8, mientras que se retiran a la vez productos enriquecidos en B y también productos enriquecidos en C. En la escala 1ª anterior, el caudal decreciente en cada refinador sucesivo contribuye a asegurar el enriquecimiento relativo en B y C en cada fase subsiguiente. En ciertas circunstancias, para conseguir el enriquecimiento indicado puede ser necesario aumentar la longitud de la columna en fases sucesivas. Tal aparato puede asemejarse al de la figura 8, salvo que la forma general de la pila sería trapezoidal, con la base ancha correspondiente a la pared de la pila que contiene el portillo 94, o bien circular, con tabiques o paredes circulares sucesivos que definen refinaciones de fase posterior y nivel inferior, del centro a la periferia. La escala siguien-

20

25

30

23



242855

te es similar a la 1ª, salvo que el procedimiento se dispone de modo que el volumen de los productos  $P_{a1}$ ,  $P_{a2}$  y  $P_{a3}$ , y también de  $P_{b1}$ ,  $P_{b2}$  y  $P_{b3}$ , sea igual. En estas condiciones, las concentraciones de productos A y de productos B sucesivos no son constantes, sino que disminuyen respecto al soluto de importancia.

ESCALA 2ª.

Empleando el mismo sistema ternario hipotético de la escala 1ª, y con un programa de descarga que rinda corrientes iguales de productos A y B, del mismo enriquecimiento relativo:

$$F_1 = 99,6A + 0,2B + 0,2C = 100 \text{ volúmenes, que contienen } 0,2\% \text{ de B y } 0,2\% \text{ de C.}$$

$$F_2 = 97,8A + 0,1B + 0,1C = 98 \text{ volúmenes, que contienen alrededor de } 0,1\% \text{ de B y } 0,1\% \text{ de C.}$$

$$F_3 = 95,9A + 0,05B + 0,05C = 96 \text{ volúmenes, que contienen alrededor de } 0,05\% \text{ de B y } 0,05\% \text{ de C.}$$

$$F_4 = 93,95A + 0,025B + 0,025C = 94 \text{ volúmenes, que contienen alrededor de } 0,027\% \text{ de B y } 0,027\% \text{ de C.}$$

Se ve que esta escala de circulación de productos A y B con menos soluto en promedio que los de la escala 1ª, mientras que  $F_4$  no es tan puro respecto a A como el mismo producto de la escala 1ª.

Si el tabique 63 en la figura 5A es más corto que el receptáculo 60, y no lo toca por ninguno de sus extremos, el refinador difásico equivale a tres refinadores monofásicos que funcionan en cascada, como se indica en las figuras 9A y 9B. En el esquema de la figura 9A, la carga F entra en el refinador intermedio 100 por la admisión 101, y los productos  $P_a$  y  $P_b$  salen del refinador 100 por las posiciones

242855



102 y 103, respectivamente, convirtiéndose en cargas para el refinador 104 de la izquierda y el refinador 105 de la derecha. Las flechas de trazos 106, 106A y 106B indican las direcciones de paso de zonas. Según esta disposición, se concentran solutos con coeficientes de segregación inferiores a 1 en el producto  $P_{a1}$  retirado por 107, y solutos con coeficientes de segregación superiores a 1 en el producto  $P_{b2}$  retirado por 108. En la figura 9A, los productos  $P_{a2}$ , retirado de la posición 109, y  $P_{b1}$ , retirado de 110, están enriquecidos respecto a material disolvente.

La figura 9B es equivalente a la figura 9A, contemplada después de hacer girar los refinadores 104 y 105 según indican las flechas de trazos 111 y 112. Con los refinadores 104 y 105 vueltos en un ángulo de 90°, según se expone, todo paso de zona señalado por las flechas 106, 106A y 106B va de izquierda a derecha. Si los productos  $P_{a2}$  y  $P_{b2}$ , ambos enriquecidos respecto a material disolvente, se combinan para formar producto  $P_c$ , retirado por el portillo 113 en la figura 9B, tenemos la disposición presentada en la última figura.

Las figuras 10A y 10B exponen una variación en el refinador difásico. En esta variante, el tabique 120 llega hasta la pared 121 del refinador 122, y permite así aislar más el producto  $P_c$  de la carga F y de los productos  $P_a$  y  $P_b$ . En el sistema ABC discutido con referencia a las figuras 5A y 5B,  $P_a$ , retirado por 123, es rico respecto al soluto B, que tiene un coeficiente de segregación mayor de 1. El producto  $P_b$ , retirado por el portillo C, está enriquecido respecto al soluto C, que tiene un coeficiente de segregación menor de 1, mientras que el producto  $P_c$ , retirado por el portillo 125, es mucho más puro que la carga F en cuanto al

242855



soluto C, por hallarse mucho más lejos del portillo 124. Sin embargo, suponiendo una segregación igual de los solutos B y C, el producto  $P_c$  es menos puro que la carga F respecto al soluto B. Aunque tal variación puede no ser ventajosa en un sistema ABC semejante, conviene cuando B se separa de A más fácilmente que C. El diagrama equivalente se expone en la figura 10B.

La disposición representada en las figuras 11A y 11B es una cascada de dos y medio refinadores de dos secciones, con la tabicación del aparato de las figuras 10A y 10B. Empleando este montaje, pueden calcularse fácilmente escalas como las 1ª y 2ª precedentes. Con tal sistema, y suponiendo extracciones de volumen mitad de cada producto A y B sucesivos, cargados en 1, introducidos por 130, para un sistema ABC, como antes, se obtienen productos  $P_{a1}$ ,  $P_{a2}$  y  $P_{b3}$  retirados por 131, 132 y 133, enriquecidos respecto a B; productos  $P_{b1}$ ,  $P_{b2}$  y  $P_{b3}$ , retirados respectivamente por 134, 135 y 136, y enriquecidos en soluto C; y un tercer producto  $F_4$  enriquecido respecto a A, con una pequeña cantidad de soluto C y más cantidad de soluto B que el producto  $F_4$  de la figura 7B, y con los mismos coeficientes de segregación en iguales cantidades. Esta especie es de utilidad cuando el sistema es tal que el coeficiente de segregación de B es más favorable que el de C.

El comentario siguiente se refiere a consideraciones de trazado y ecuaciones que deben tenerse en cuenta al diseñar aparatos de transporte zonal. También se presentan cálculos de caudales y composiciones de productos finales en determinadas circunstancias.

Los problemas de trazado en el procedimiento de transporte de fusión zonal son similares a los planteados



242855

por otros procesos continuos de dos fases, como la destilación fraccionada, y es de esperar que toda persona familiarizada con parámetros de trazado de cualquier procedimiento de este género, sepa diseñar aparatos eficaces de transporte zonal, mediante ciertas substituciones adecuadas en las ecuaciones de trazado conocidas. La finalidad principal de esta sección es indicar qué parámetros son de importancia en el desarrollo de ecuaciones de trazado para estos fines. En muchos sentidos, los procedimientos del presente invento se parecen a los de la patente anterior de EUA número 2.7.39.045. Ecuaciones de trazado convenientes para uso con ese procedimiento continuo de fusión por zonas, denominado a veces "fusión por zonas en vacío", se exponen en Journal of Metals, febrero 1955, vol. 7, págs. 297 a 303. Estas ecuaciones, en ciertas circunstancias, se pueden aplicar directamente al trazado de aparatos de transporte zonal. Aquí se hace referencia tales ecuaciones de zonas en vacío.

Como la naturaleza del procedimiento de vacío zonal básico es tal que, en condiciones constantes, el volumen de una zona fundida no varía durante el recorrido, la especie de procedimiento de transporte zonal que aquí se expone es una en que se mantiene tal volumen constante, y para este fin se ha elegido la representada en las figuras 2A y 2B. A fin de aplicar directamente las ecuaciones de vacío zonal usuales, es necesario también limitar el transporte de material a la corriente que no desborda la interficie sólido-líquido. Ya se han estudiado las condiciones de rebosamiento, y, como queda descrito, cuando este exceso es importante, se puede reducir al mínimo empleando tabiques como los del aparato de la figura 3. Incluso cuando no concurren estas dos condiciones supuestas, o sea cuando haya una varia-

242855<sup>23</sup> JUN



ción de volumen zonal durante el paso, o en caso de rebosa-  
miento tal que el transporte de material no se limite al  
área comprendida por interfaces fundido-líquido encima de  
la superficie de una zona fundida, las ecuaciones aquí re-  
5 producidas sirven de primera aproximación razonable. Cuan-  
do el volumen de la zona fundida aumenta al acercarse a la  
admisión, debe entenderse que la eficacia de separación es  
algo mayor que la indicada por estas ecuaciones, de modo que  
se trata de aproximaciones conservadoras. Si el rebosamien-  
10 to es importante, el grado de separación indicado por las  
ecuaciones es algo mejor que el obtenido en la práctica;  
por tanto, si se dan tales condiciones de rebosamiento, y  
no son suficientemente reproducibles para poder desarrollar  
ecuaciones precisas que lo tengan en cuenta, hay que intro-  
15 ducir en ellas un factor de seguridad. La magnitud de este  
factor de seguridad depende en primer término de la pro-  
porción de transporte de material capaz de rebosar, y de  
la distancia de rebosamiento. Por ejemplo, suponiendo que  
éste se aproxima a 50% del transporte total de material,  
20 en una distancia media de cerca de una longitud de zona,  
es adecuado un factor de seguridad del orden de una o dos  
longitudes de zona suplementarias en la longitud de sec-  
ción de columna,  $L_F$  o  $L_S$ .

La primera ecuación aquí consignada es de equi-  
25 librio de material, con validez para todos los procesos  
realmente continuos:

$$F = W + P \quad (3)$$

$W$  = Corriente de desecho.

$P$  = Corriente de producto.

30 Si las corrientes se coordinan bien, a ser posible, como  
en el sistema binario usual, la posición de carga corres-

242855



ponde a la posición de columna que contiene material de  
 composición  $C_f$ , donde este símbolo indica la composición  
 de la carga. De igual modo que en otros procesos conti-  
 nuos, la separación óptima se consigue bajo esta condición,  
 5 y se supone aplicable a la exposición siguiente. Desde lue-  
 go, no ha de suponerse que esta condición sea necesaria pa-  
 ra la práctica de los procedimientos de este invento, pues  
 cualquier variación en la composición del material conte-  
 nido en la columna en la posición de carga, reduce simple-  
 10 mente la eficacia de separación, y no produce efecto algu-  
 no sobre el mecanismo efectivo.

La razón  $P/W$  depende de  $C_p$  y  $C_w$ , concentraciones  
 de soluto importante en el producto y el desecho, respec-  
 tivamente como sigue:

15

Sean

$$C_p = \alpha C_f \quad (4)$$

y

$$C_w = \beta C_f \quad (5)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes.

20

De las ecuaciones (3), (4) y (5) y un equilibrio  
 de soluto, resulta:

$$P/W = (\beta - 1)/(1 - \alpha) \quad (6)$$

25

La razón  $P/W$  puede regularse variando la dimen-  
 sión horizontal de la sección de columna, la longitud de  
 zona, el grado de inclinación, el espaciado de zonas o los  
 ritmos de tránsito. Las expresiones de  $P$  y  $W$  en términos  
 de la longitud de zona  $\ell$ , la altura o desnivel  $h$  y la lon-  
 gitud de sección de columna  $L$  se han dado ya en las ecua-  
 ciones (1) y (2).

30

Ecuaciones de la sección de enriquecimiento.

Dados una composición de carga  $C_f$ , un coeficien-

242855 23



te de segregación  $k$  del soluto, y una composición prefijada  $C_p$  del producto, puede calcularse la longitud de la sección de enriquecimiento  $L_E$  a base de una longitud elegida de zona y un caudal de material por zona, empleando las siguientes ecuaciones:

$$L_E = \frac{1}{(0.434)B_E} \log \left\{ \omega \left[ \frac{\psi}{\alpha} - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

donde  $B_E, \omega$  y  $\psi$  son constantes, que dependen de  $\ell, P$  y  $k$ , y vienen dadas por

$$e^{B_E (\ell + P)} = 1 + B_E \ell / k \quad (8)$$

$$\omega = \frac{k}{(1-k)B_E \ell} \left[ 1 - e^{B_E P} \right] \quad (9)$$

$$\psi = k + \frac{(k-1)\ell}{P} \quad (10)$$

cuyo término  $P$  se define en la ecuación (1).

Estas ecuaciones señalan ciertas restricciones del valor de  $\alpha$  que se puede alcanzar, las cuales se resumen en la tabla I siguiente.

Tabla I

Límites de la relación de purificación para la sección de enriquecimiento

Valor de $k$	Margen de $L_E = 0$	Margen de $L_E = \infty$	Margen de $\psi$	Margen de $\omega$	Signo de $B_E$
$k < \frac{\ell}{\ell + P}$	$\frac{\omega \psi}{1 + \psi}$	0	0 a -	-1 a 0	(+)
$\frac{\ell}{\ell + P} < k < 1$	$\frac{\omega \psi}{1 + \psi}$	$\psi$	0 a $k$	< -1	(-)
$k = 1$	$\frac{\omega \psi}{1 + \omega}$	$\psi$	$k$ a +	> 0	(-)

El cálculo que sigue muestra el uso de las ecuaciones precedentes para determinar una longitud  $L_E$  requerida de la sección de enriquecimiento dados un desnivel, una longitud de zona fundida, un coeficiente de segregación y un producto  $P$  buscado.



Cálculo ilustrativo 1.

Dados  $l = (0,8)$ ,  $P = (0,2)$  y  $k = 0,5$ , hallar la longitud de sección  $L_E$  requerida para un factor de purificación prefijado  $x = 0,01$ . De la ecuación (8) e  $B_E(1) = 1 + B_E(0,8)/(0,5)$ .

$$B_E = 0,87$$

De la ecuación (9) (a)

$$w = \frac{0,5}{(0,5)(0,87)(0,8)} \cdot (1 - e^{0,87(0,2)}) = -0,27$$

De la ecuación (10)

$$\psi = 0,5 - \frac{(0,5)(0,8)}{(0,2)} = -1,5$$
 (b)

De la ecuación (7)

$$L_E = \frac{1}{0,434(0,87)} \log \left\{ -0,27 \left[ \frac{-1,5}{0,01} - 1 \right] \right\} \text{ 4,2 longitudes de zona}$$
 (c)

Ecuaciones para la sección de substracción

Seguidamente se exponen varias ecuaciones correspondientes para determinar la sección de substracción  $L_S$ :

$$L_S = \frac{1}{0,434B_S} \log \left[ \frac{\beta \epsilon - k}{\epsilon} + 1 \right]$$
 (11)

donde  $B_S$ ,  $\epsilon$  y  $\gamma$  son constantes que dependen de  $l$ ,  $w$ ,  $k$  y  $\beta$ , y vienen dadas por

$$e^{B_S(l-w)} = 1 + B_S \cdot \frac{l}{k}$$
 (12)

$$\epsilon = k \left( \frac{w}{l} \right)^{1-k}$$
 (13)

$$\gamma = \frac{B_S [w\beta - l(1-k)]}{1 + B_S l - e^{B_S l}}$$
 (14)

y  $w$  está definida en la ecuación (2). Las restricciones fijadas para los valores de  $\beta$  por las ecuaciones (11) a (14) se resumen en la tabla II.



23 JUN.

Tabla II

Valor de k	Margen de $\Delta$		Signo de $\gamma$	Signo de $B_S$
	$L_S = 0$	$L_S = \infty$		
$k < 1$	$k/b$	$l(1-k)/w$	(+) si $\Delta < l(1-k)/w$	(+)
	$k/b$	$l(1-k)/w$	(-) si $\Delta > l(1-k)/w$	(+)
$1 < k < \frac{l}{l-w}$	$k/b$	0	(-)	(+)
$k > \frac{l}{l-w}$	$k/b$	$(k-\gamma)/lb$	(+)	(-)

El siguiente cálculo ilustra el uso de las ecuaciones (11) a (14) para determinar la longitud de sección  $L_S$  requerida a fin de obtener una composición  $W$  dada del desecho.

Cálculo ilustrativo 2.

Dados  $l = 1$ ,  $w = 0,1$  y  $k = 0.5$ , y prefijado un  $\beta$  igual a  $C_w/C_f = 4,8$ , la longitud de sección de substracción  $L_S$  requerida se calcula como sigue:

De la ecuación (12).

$$e^{B_S(0.9)} = 1 + B_S \cdot \left(\frac{1}{0,5}\right) \quad (d)$$

$$B_S = 1.40$$

De la ecuación (13).

$$\delta = 0.5 \left(\frac{0.1}{1}\right)^{0.5} = 0.158. \quad (e)$$

De la ecuación 14

$$\gamma = \frac{1.4 \cdot (0.1) \times (4.8) - (1) \times (0.5)}{1 + 1.4} = +0.017 \quad (f)$$

De la ecuación (11)

$$L_S = \frac{1}{(0.434)(1.40)} \log \left[ \frac{(4.8)(0.158) - (0.5)}{(0.017)} \right] + 1 =$$

2.0 longitudes de zona. (g)

La exposición que sigue se refiere a consideraciones prácticas que deben tenerse en cuenta en la ejecu-



242.055

ción de los procesos reseñados. Como la mayoría de estas consideraciones son idénticas a las de fusión zonal por cargas o a las del procedimiento de fusión zonal continua descrito en *Journal of Metals*, febrero 1955, vol. 7, págs. 297 a 303, remitimos a tales descripciones, si interesan más detalles.

Los procesos anteriores no se han descrito en términos de sistemas disolvente-soluto específicos. Los sistemas a que estos procesos pueden aplicarse comprenden todos los que contienen al menos dos ingredientes, uno de ellos, por lo menos, con un coeficiente de segregación superior o inferior a la unidad, y en los cuales el material se puede someter a una transformación de fase de sólido a líquido y otra vez a sólido, sin ocasionar un cambio perjudicial desde el punto de vista de un objetivo particular de elaboración. Los materiales que satisfacen este último requisito se mencionan aquí como "fusibles". En la bibliografía se indican coeficientes de segregación para una extensa gama de materiales, con referencia a esquemas constitucionales del sistema, o recurriendo a métodos conocidos, por los cuales pueden obtenerse tales valores a partir de consideraciones termodinámicas. Véase, por ejemplo, A. Hayes y J. Chipman, *Transactions A.I.M.E.*, 1939, vol. 135, pág. 85.

Como es sabido, los valores efectivos de  $k$  en condiciones de solidificación real difieren de los valores de equilibrio. Cuando se desvían de ese modo, invariablemente se aproximan a la unidad, disminuyendo así la eficacia de separación en todos los procedimientos que dependen de tales factores para este objeto. La desviación del valor de equilibrio es consecuencia de escasa difusión del



soluto en una región fundida, y de cualquier difusión apreciable en la región sólida. Diversos medios de conseguir que el valor efectivo de  $k$  se aproxime al de equilibrio, mejorando la eficacia de separación, comprenden agitar la región fundida, reducir el ritmo de cristalización con objeto de evitar la retención de soluto en la región sólida, y aumentar el gradiente de temperatura en la interficie anterior líquido-sólido.

En la bibliografía se han mencionado valores efectivos de  $k$  para diversos sistemas binarios. (Véase, por ejemplo, Hayes y Chipman, para valores  $k$  de varios solutos en hierro; W.J.Pfann, Journal of Metals, vol. 4, págs. 861, y R.N.Hall, Physical Review, vol. 88, pág. 139, para solutos en germanio; R.M.McFee, Journal of Chemical Physics, vol. 18, pág. 856, para solutos en cloruro sódico, y J. Pauly y P. Sue, Comptes Rendus, 1957, vol. 244, pág. 1212, para solutos en nitrato potásico.

Como el grado de separación para dimensiones dadas de aparatos depende solamente del número de longitudes de zona en la sección de columna para condiciones dadas de corriente, cualquier grado de separación obtenible por medio de un valor  $k$  dado se puede conseguir con un mínimo de una zona fundida en correspondencia con un solo calentador en el refinador. Sin embargo, se ahorra tiempo disponiendo calentadores lo más próximos que se pueda. El límite último del número de calentadores en una sección dada es, desde luego, el máximo que resulta de mantener un plano sólido de material en alguna posición entre dos calentadores. Otras condiciones que pueden imponer un mínimo de espacio entre calentadores, aun manteniendo ese puente sólido de



material, comprende la necesidad de un intercambio de calor tal que descarte un índice de difusividad en el sólido próximo al que exista en el líquido. Cuando el sistema en elaboración sea tal que exponga a índices de difusividad insólitamente elevados en el sólido, puede ser necesario adoptar precauciones suplementarias para mantener la temperatura del sólido por debajo de la temperatura de fusión del sistema.

Disminuyendo los espacios entre calentadores y la longitud de zona  $l$  se reduce el tiempo necesario para alcanzar condiciones de estado constantes. Una longitud menor de zona permite además un número mayor de fases de purificación para una longitud dada de columna.

Dado el alto grado de comprobación de pureza necesario al fabricar dispositivos semiconductores, y en atención a las cantidades crecientes de tales materiales que se necesitan hoy, los procedimientos descritos son particularmente útiles para preparar materiales que hayan de emplearse en esos dispositivos. Estos materiales comprenden los semiconductores elementales, como silicio y germanio, y también compuestos dotados de tales características semiconductoras extrínsecas, por ejemplo, los compuestos binarios fosfuro de aluminio, arseniuro de aluminio, antimonio de aluminio, y otros compuestos de los grupos - III-V y II-VI, así como compuestos ternarios, por ejemplo, soleniuro de antimonio y plata,  $AgSbSe_2$ .

El invento se ha descrito necesariamente a base de formas concretas de realización. Los entendidos en la materia pueden idear fácilmente diversas modificaciones; por ejemplo, aunque se han reseñado refinadores completos, es evidente que es posible emplear ventajosamente refina-

23 JUN.



dores con una sola sección, rectificadora o substractiva, en la que la admisión esté junto a una u otra salida, utilizando el principio de transporte zonal de este invento. También es indudable que los calentadores se puedan mover  
5 alternativamente, avanzando a un ritmo fijado para un número entero de longitudes de zona, y volviendo rápidamente a su posición inicial, que corresponde, en el caso de emplear más de un calentador, a una región fundida creada por un calentador precedente que siga un plan similar de  
10 recorrido. Por eso, la descripción precedente se considera simplemente ilustrativa, y no limitativa del alcance del invento.

====: N O T A :====

15

Se reivindica como objeto de esta patente:

1). Procedimiento continuo de refinación por redistribución de los ingredientes de un material fusible, contenido en un receptáculo y compuesto de dos o más  
20 ingredientes, uno de los cuales por lo menos, tiene un coeficiente de segregación que difiere de la unidad; el cual comprende hacer avanzar en una dirección, regiones o zonas, alternativamente calientes y frías, a través de una parte por lo menos de dicho material, siendo la temperatura de la zona o zonas calientes igual o mayor que el  
25 punto de fusión del material y la temperatura de la zona o zonas frías, inferior a este punto de fusión; caracterizado por retirar material del receptáculo en una primera posición, en cantidad menor de la contenida dentro de una zona  
30 caliente, cada vez que se funde el material en dicha posición, y añadir en una segunda posición, mas alta que la

242855



primera, material fusible del sistema en tratamiento, en  
cantidad igual a la cantidad retirada; siendo tales las  
condiciones de elaboración, que cualquier acción en la ca-  
5 ra superior del material fusible en tratamiento produce  
efectos, de modo que la retirada y la adición de material  
hacen que la cara superior del material en tratamiento que-  
de inclinada entre la posición de extracción y la de admi-  
sión o de carga, con el punto más alto de la superficie  
inclinada en correspondencia con esta posición de admisión  
10 o carga.

2). Procedimiento según la reivindicación 1, ca-  
racterizado por retirar material del receptáculo, en una  
tercera posición, situada a tal nivel que se forma una se-  
gunda superficie inclinada del material en tratamiento, cu-  
15 yo punto de mayor altura corresponde con la posición de  
carga.

3). Procedimiento según la reivindicación 2, ca-  
racterizado por retirar material en una cuarta posición de  
tal nivel que la superficie del material en tratamiento,  
20 entre la cuarta posición y al menos una de las otras posi-  
ciones de extracción, queda inclinada, con su punto más ba-  
jo en correspondencia con la cuarta posición, y el declive  
de la superficie del material cerca de esta cuarta posi-  
ción es opuesto al del material próximo a la segunda posi-  
25 ción; y porque el material situado junto a la cuarta po-  
sición está separado físicamente del material próximo a la  
segunda posición, y las mencionadas zonas o regiones rela-  
tivamente caliente y fría atraviesan el material en trata-  
miento en la misma dirección a ambos lados de dicha separa-  
30 ción física.

4). Procedimiento según la reivindicación 3, ca-

25 242855



racterizado porque el material sometido a tratamiento tiene dos superficies inclinadas, una entre las posiciones primera y cuarta, y otra entre las posiciones tercera y cuarta.

5                   5). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque en todo momento existe dentro de cada región o zona fría un plano transversal completamente sólido que corta la dirección de recorrido de las zonas calientes.

10                   6). Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque los mencionados ingredientes comprenden un ingrediente principal y al menos dos ingredientes secundarios, uno por lo menos de los cuales tiene un coeficiente de segregación numéricamente mayor de 1, y otro por lo menos de los cuales tiene un coeficiente de segregación menor de 1.

15                   7). Procedimiento según la reivindicación 6, en relación con cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque la primera posición en el receptáculo para retirar material comprende un primer portillo de salida en un extremo de dicho receptáculo; la tercera posición de extracción de material comprende un segundo portillo de salida en el extremo opuesto del receptáculo; y la segunda posición de carga de material fusible, comprende una admisión situada entre los citados portillos de salida; mientras que dichas regiones calientes y frías están espaciadas alternativamente y dispuestas para avanzar a través del material fusible en una dirección desde la primera salida hasta la segunda.

25                   8). Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque el material en tratamiento queda sepa-

23 JUN  
242855

rado en dos porciones, que no entran en contacto una con otra, en un trecho substancial del receptáculo que incluye las proximidades de la admisión en la dirección de avance de la región caliente y por lo menos un portillo complementario de salida de producto, en la porción de material en tratamiento que queda separada de la porción situada al lado de la admisión, estando este portillo complementario situado a una altura tal que la superficie de material sometido a tratamiento desciende en dirección al citado portillo, desde uno por lo menos de los citados portillos primero y segundo.

9). Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las dos porciones separadas de material en tratamiento, están en contacto íntimo en la proximidad de los portillos primero y segundo, y la superficie del material tratado queda inclinada en dirección al segundo portillo complementario, desde cada uno de los portillos primero y segundo.

10). Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque las porciones separadas de materiales en tratamiento están en íntimo contacto en las cercanías de un solo portillo de producto.

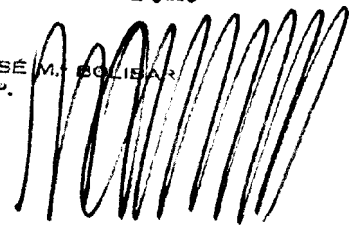
11). "Procedimiento continuo de refinación por redistribución de los ingredientes de un material fusible".

Esta memoria consta de treinta y ocho páginas escritas a una sola cara.

BARCELONA, 23 JUN 1959

P.A.

JOSE M. SOLISAR  
P. P.





242855

FIG. 1A

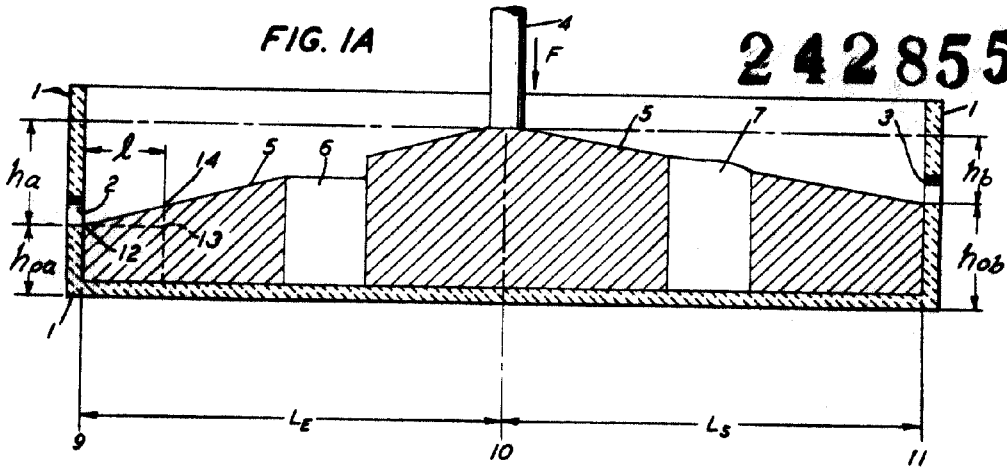


FIG. 1B

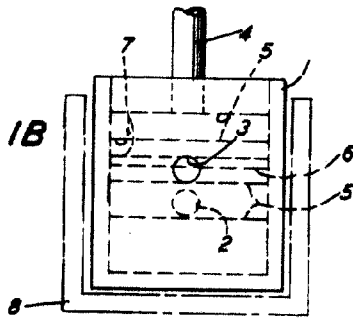


FIG. 2A

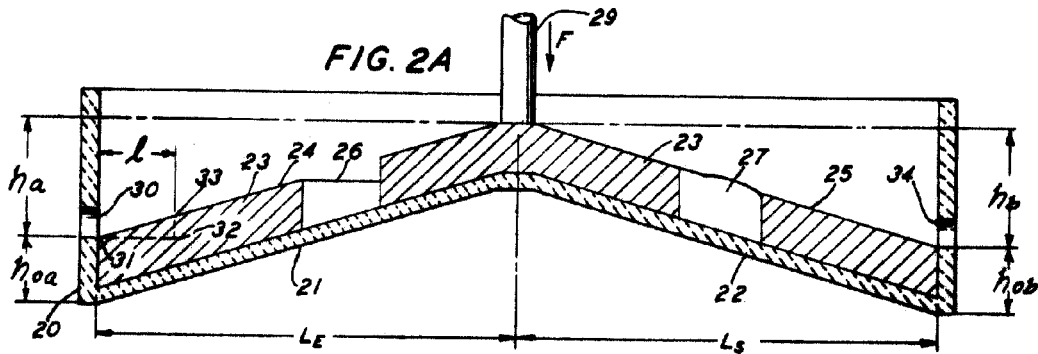
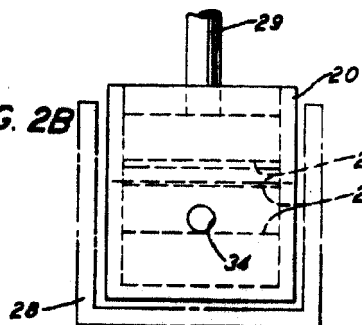
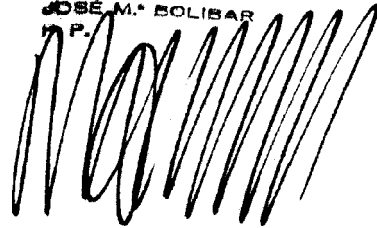


FIG. 2B

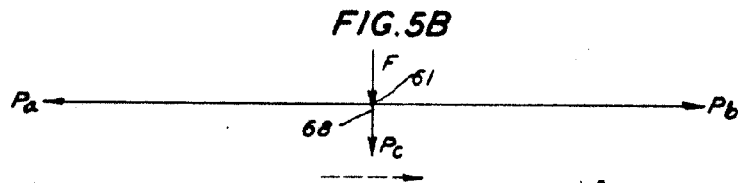
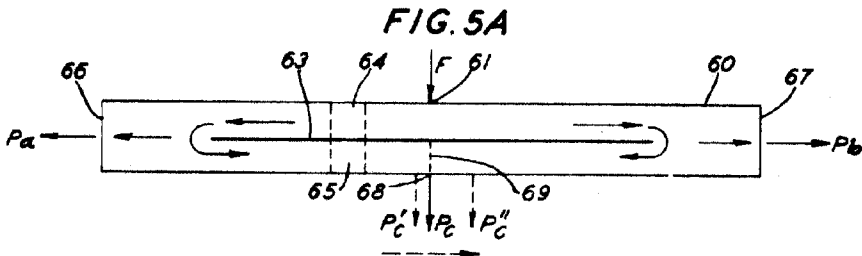
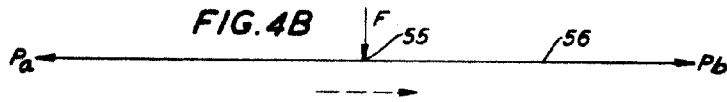
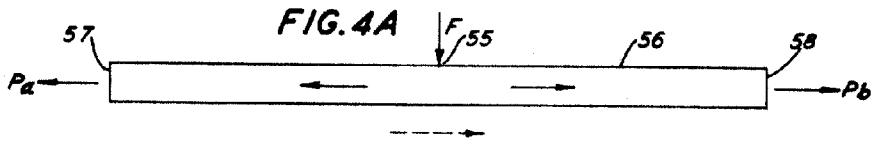
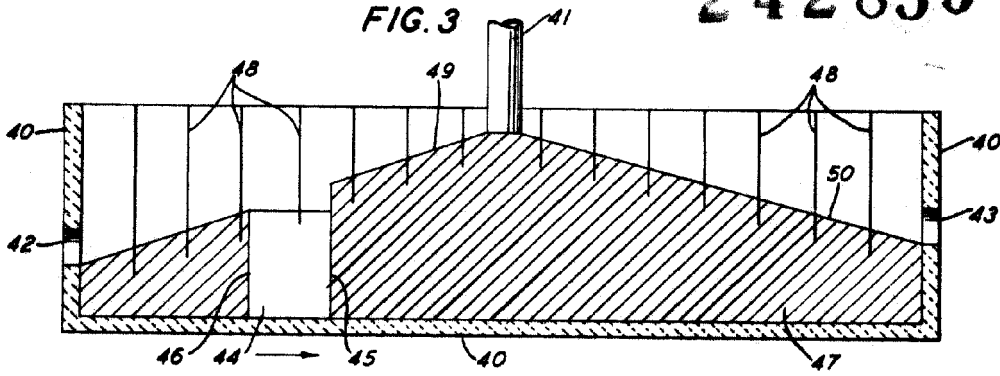


P.A.  
JOSE M. SOLIBAR  
I.P.





242855



V.A.  
JOSE M. A. COLGAR  
P.P.



242855

FIG. 6

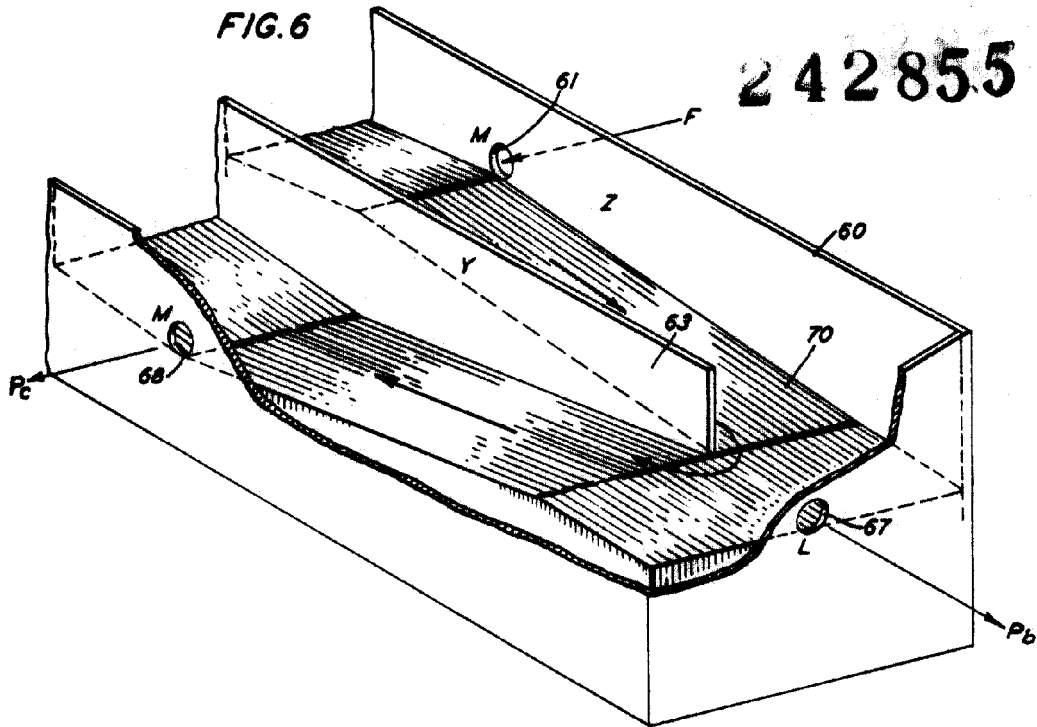


FIG. 7A

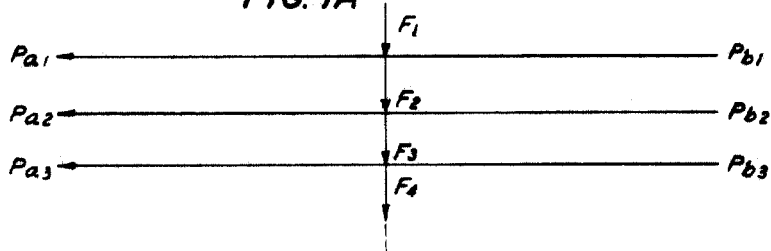
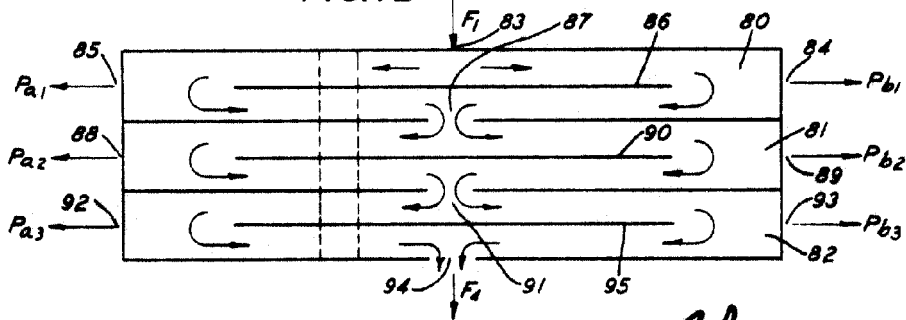


FIG. 7B



*Handwritten signature or scribble.*



25

248855

FIG. 8

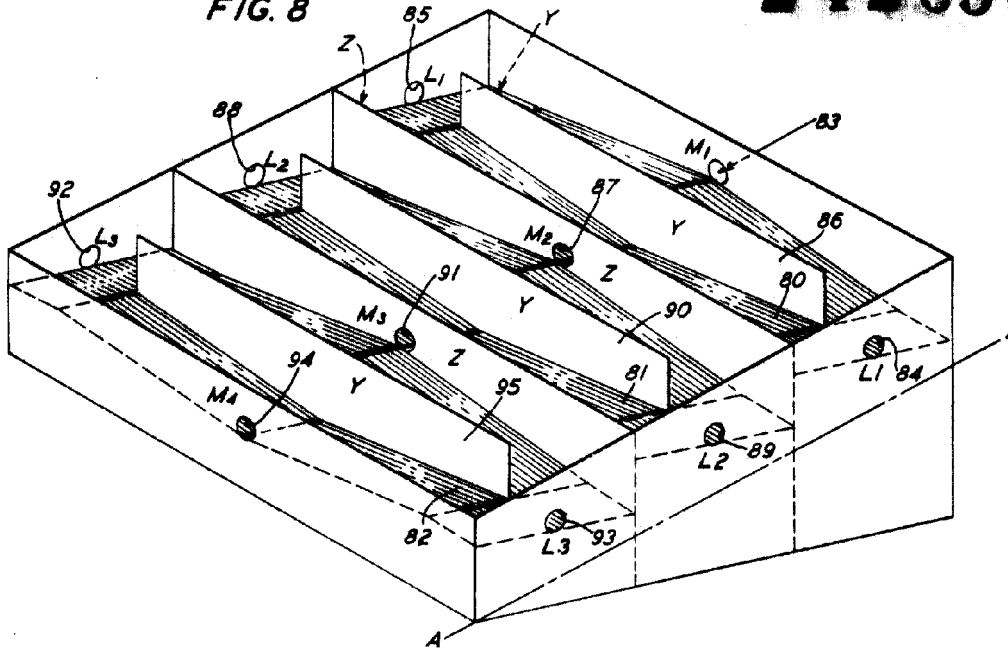


FIG. 9A

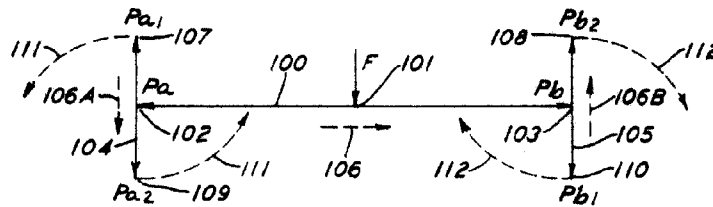
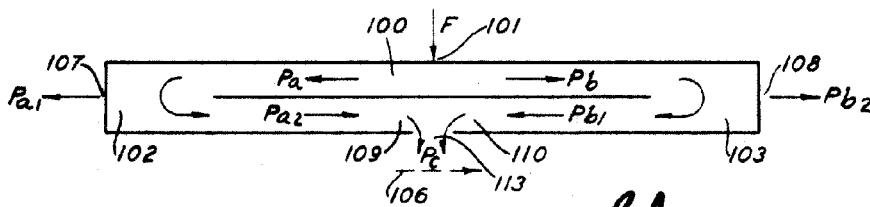
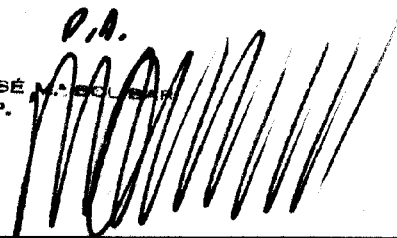


FIG. 9B



P.A.  
JOSE M. ESCOBAR  
P.P.





242855

FIG. 10A

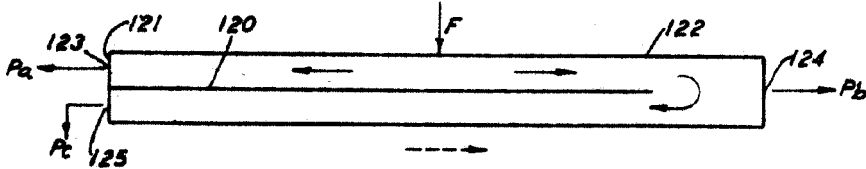


FIG. 10B

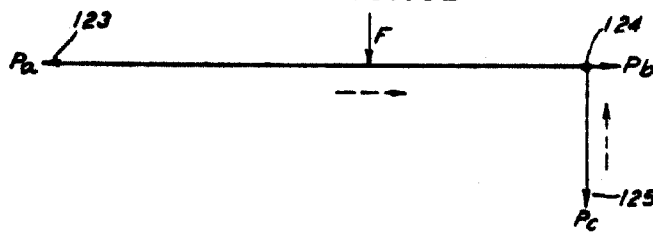


FIG. 11A

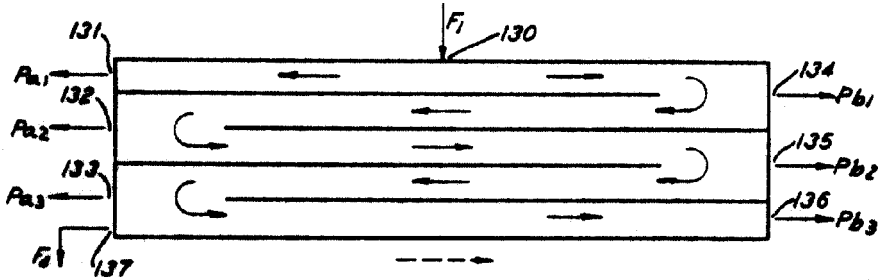
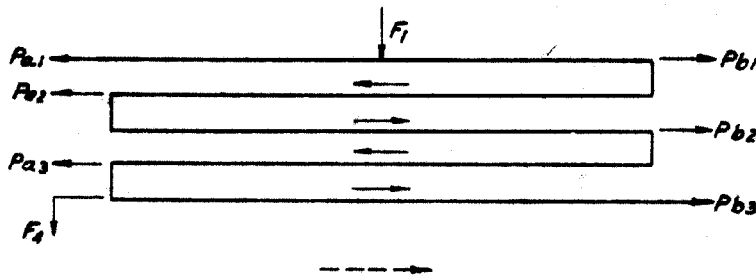


FIG. 11B



P.A.  
JOSÉ A. ACIBAS  
P.H.