

PATENTE DE INVENCION

268095

CASE 1



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento para reducir un compuesto
" metálico ".

268095

Solicitante:

LESTER DANIEL SUPIRO, de nacionalidad norteamericana,
residente en 32 South Munn Avenue, Ciudad de East
Orange, Condado de Essex, Estado de New Jersey,
EE.UU. de A.

Este invento se relaciona en general con la
reducción de compuestos de metales a polvos metálicos
comparativamente puros, y de modo más particular, a un
método para reducir rápidamente óxidos metálicos o
compuestos metálicos semejantes, convirtiéndolos en polvos

5.



268095

metálicos, de una manera suave, sin violencia, y sin erupción de los óxidos u otros compuestos metálicos y también sin que haya formación de escorias.

5. Figura entre los fines del invento hacer más rápida la reducción de compuestos metálicos del tipo de los óxidos metálicos, particularmente los óxidos superiores o los compuestos de amonio de metal, la cual, dentro de los procedimientos actualmente usados, implica prolongados procesos, a temperaturas relativamente altas, y grandes volúmenes de gases reductores comparativamente muy costosos.
- 10.

Otro fin del invento consiste en la reducción de los óxidos superiores o compuestos de amonio de molibdeno, tungsteno y otros metales que son sometidos a la reducción por el hidrógeno.

15.

Otra finalidad adicional del invento es formular un método para la reducción de óxidos metálicos superiores en los cuales el producto final es un polvo de metal de gran dureza, y en el cual se evitan la formación de escorias y el encapsulamiento de los óxidos.

20.

Hay otro fin del invento consistente en evitar una reducción demasiado lenta de los óxidos metálicos superiores que hace que cuando se alcanza una elevada temperatura se presente una reacción violenta con erupción o salpicadura de los óxidos superiores y formación de escorias.

25.

Un ulterior objeto del invento es eliminar la necesidad de diluir el gas reductor con un gas inerte, a fin de reducir la parte exotérmica de la

30.



258095

- reducción para mantener la temperatura de reacción por debajo de la temperatura crítica en la cual tiene lugar la erupción de los óxidos superiores y aquella en la cual se forman las escorias, ya
5. que uno de los métodos actuales hace necesario recurrir al empleo de vapor o de gases inertes a fin de hacer más lenta la elevación de la temperatura.
- Otro fin más del invento es el hacer que
10. la reducción de los óxidos superiores hacia óxidos inferiores, se efectúa con tal rapidez que la reducción sea virtualmente completa al tiempo en que se alcance la temperatura crítica, es decir, aquella temperatura en la cual la reacción se hace violenta
15. y los materiales de reacción erupcionan.
- Estas finalidades y ventajas así como otros propósitos y ventajas pueden lograrse mediante métodos a los que haremos aquí referencia después.
- La producción rápida del molibdeno es
20. difícil de lograr. Se empieza con un óxido superior (trióxido de molibdeno), para efectuar la reducción en un horno tubular en una atmósfera reductora de hidrógeno, aplicando externamente calor para efectuar la reacción. Como la reacción es exotérmica,
25. la temperatura se eleva rápidamente a menos de que el hidrógeno esté diluido con vapor o con un gas inerte para hacer más lenta la reducción. No debe dejarse que la reducción alcance una elevada temperatura (aproximadamente 700°C) antes de
30. que el trióxido esté completamente reducido, en lo



268095

5. substancial, y llevado a óxidos inferiores. A temperaturas más altas, los trióxidos hacen erupción violentamente. Además en vez de que se produzca un polvo fino, se forman escorias, y en estas escorias pueden estar incluidos óxidos no reducidos, junto con metal relativamente fino. Este tipo de producto no es útil desde el punto de vista comercial.

10. Hacer más lenta la reacción, a fin de evitar estas consecuencias indeseables, resulta antieconómica en mano de obra, tiempo, gas reductor, y estorba el uso de equipo muy costoso. Y resulta obvio que la temperatura de reacción podría dejarse elevar rápidamente, debido al carácter exotérmico de la misma, si se pudiese encontrar un camino para reducir rápidamente el trióxido hacia óxidos inferiores, antes de que la temperatura de las sustancias que reaccionan alcance el punto de erupción violenta y el punto en que ^{se} formen las escorias.

15. Desgraciadamente un agente reductor gaseoso del tipo del hidrógeno solo es capaz de penetrar y reducir efectivamente al trióxido de molibdeno durante un corto lapso de tiempo. La formación de óxidos inferiores en la parte superior de la masa, acompañados por el vapor y otros productos de la reacción disminuye gradualmente el poder de penetración del gas reductor, mientras que la temperatura de la masa subyacente de trióxido se eleva rápidamente por el calor externo y por la índole exotérmica de la reacción.

20. Se alcanzan así pronto la temperatura de

25.

30.



268095

erupción y tiene lugar la reacción violenta del hidrógeno con el trióxido, habiendo salpicadura y la correspondiente formación de escorias.

5. Dado que el agente reductor gaseoso no es efectivo en lo que hace a profundidad, la adición de un agente reductor sólido mezclado con el trióxido debería lograr una rápida reducción profunda, que fuera más allá de la reducción superficial lograda por el agente reductor gaseoso. Y
10. así, en vez de hacer más lenta la reacción para mantenerla por debajo de la temperatura de erupción del trióxido, tal reducción podría hacerse a velocidad normal. Llegado el tiempo en que se alcanzara la temperatura de erupción del trióxido,
15. ya estarían substancialmente todos los óxidos superiores reducidos a óxidos inferiores. Los óxidos inferiores no ofrecen problema alguno para reducirlos a metal puro, dado que ni hacen erupción ni forman escorias, de tal suerte que el
20. procedimiento podría continuar hasta que los óxidos inferiores quedaran reducidos a polvo de metal.

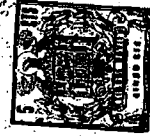
Se ha hallado que la hexamina (hexametiléntetramina, metenammina) $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ es un agente reductor sólido adecuado, ya que reduce rápidamente el trióxido de óxidos inferiores a temperaturas por bajo de su punto de erupción. Además, no deja residuo que demerite la dureza del producto final.

30. EJEMPLO 1. REDUCCION CON HIDROGENO DEL TRIOXIDO DE MOLIBDENO CON UN AGENTE REDUCTOR SOLIDO.



268-95

- Se prepara una mezcla de trióxido de molibdeno y hexamina en una proporción de aproximadamente 5:1 partes por peso. Una proporción de 10:1 ha sido empleada con éxito con una alta relación de flujo de hidrógeno. Cargas de aproximadamente 0.453 kg. a 6.803 kg. de la mezcla se colocan en navecillas de combustión metálica y se hacen llegar a estaciones sucesivas en un horno tubular. Las navecillas se introducen a razón de una cada 10 a 20 minutos. Las navecillas previamente introducidas son hechas avanzar por las que siguen o bien se mueven mediante un sistema de transportador. La temperatura inicial puede ser de aproximadamente 400°C mantenida por la aplicación de calor. En la zona siguiente la temperatura debe ser de aproximadamente 600°C. Más allá de este punto, la temperatura debe ser de aproximadamente 1000°C. La zona siguiente es la zona de enfriamiento y su temperatura declina rápidamente debido a que está rodeada de una camisa por la cual se hace circular un refrigerante. La temperatura de las navecillas de combustión se reduce rápidamente cuando se mueven a través de esta zona de enfriamiento hasta llegar a aproximadamente 20°C.
5. El período de reducción depende de la velocidad de flujo del hidrógeno, la proporción entre el óxido y el agente reductor sólido, y la cantidad de la mezcla existente en la navecilla de combustión. Teniendo en esta 0.453 kg. de la mezcla, la navecilla debe permanecer en la primera
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



258095

- zona, o sea la de 400°C durante aproximadamente 10 minutos. La misma navecilla debe permanecer en la segunda zona, la de 600°C por aproximadamente 10 minutos. La zona de 1000°C tiene aproximadamente 7 lugares para navecillas de combustión de tal modo que a la velocidad de avance ^{usada} para la ilustración del punto, (una navecilla metida cada diez minutos), una particular navecilla de combustión permanecerá en la tercera zona, -o sea
5. la de 1000°C por un período aproximado de 70 minutos. La zona de enfriamiento puede alojar a aproximadamente 7 navecillas y de esto modo una navecilla determinada se moverá a través de esa cuarta zona de enfriamiento en 70 minutos. El
10. tiempo total transcurrido es 2 horas y 40 minutos para ir de trióxido a polvo de molibdeno.
- 15.

Debe hacerse notar que en la primera zona de 400°C, casi todo el trióxido es reducido en 10 minutos a óxidos inferiores.

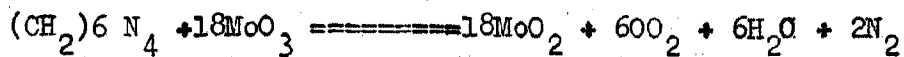
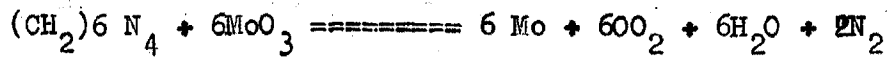
20. La velocidad a la que fluye el hidrógeno puede ser de aproximadamente 0.707925 a 1.415950 metros cúbicos por hora.

25. La hexamina, como un agente reductor sólido, reacciona con el trióxido de molibdeno para formar o molibdeno metálico, o bióxido de molibdeno o cualquier combinación de los mismos (aún cuando estas ecuaciones y las subsecuentes en que interviene hexamina que aparecen en los otros ejemplos, postulen la completa oxidación de la
30. hexamina, en realidad se forman también monóxido de



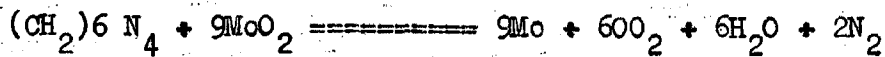
20095

carbono y productos de descomposición de la hexamina):



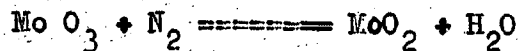
5.

La hexamina, como agente reductor sólido, reacciona también con el bióxido de molibdeno para formar molibdeno metálico:



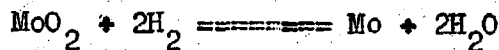
10.

El hidrógeno, como un agente reductor gaseoso, reduce algo del trióxido de molibdeno o bióxido de molibdeno:



Cualquier bióxido de molibdeno que no haya sido reducido por la hexamina es reducido por el hidrógeno:

15.



El producto final de la reducción es un polvo de molibdeno uniforme, de grano fino y de gran pureza.

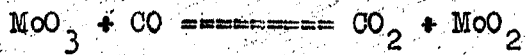
20.

EJEMPLO II. REDUCCION POR MONOXIDO DE CARBONO DEL TRIOXIDO DE MOLIBDENO USANDO UN AGENTE REDUCTOR SOLIDO.

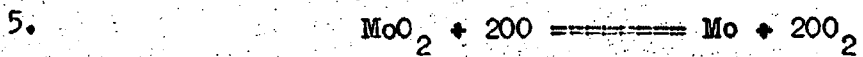
Si se usa el monóxido de carbono como el agente reductor gaseoso en vez del hidrógeno,

25.

la hexamina, como agente reductor sólido se comporta como en el ejemplo 1. Sin embargo, del mismo modo que en el ejemplo I algunos de los óxidos inferiores son formados por el agente reductor gaseoso:



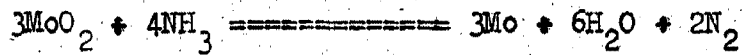
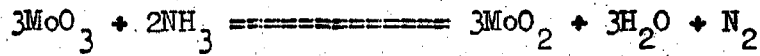
Cualquier traza de bióxido de molibdeno, MoO₂ que no haya sido reducido por la hexamina es luego reducida a polvo metálico:



EJEMPLO III. REDUCCION POR AMONIACO DEL TRIOXIDO DE MOLIBDENO CON UN AGENTE REDUCTOR SOLIDO.

Puede usarse el amoniaco en vez del hidrógeno como un agente reductor gaseoso para el trióxido de molibdeno, con un agente reductor sólido:

10.



La reducción por hexamina se desarrolla como en el Ejemplo I. Las mezclas de agentes reductores gaseosos pueden también usarse como agentes gaseosos de reducción.

15.

Por lo que hace a los Ejemplos II y III la presencia cuantitativa de monóxido de carbono o amoniaco ha resultado ser crítica, porque pueden formarse carburos o nitruros. La formación de carburos o nitruros se evita usando una mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono, o bien, una mezcla de hidrógeno con amoniaco, o una mezcla de hidrógeno con monóxido de carbono y amoniaco.

20.

25.

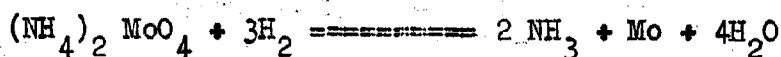
Hay muchos otros agentes reductores gaseosos que pueden emplearse, entre los cuales pueden citarse el metano, la gasolina vaporizada, propagno, el Endogas, el Gas de Productor, el gas



de agua, vapores metálicos tales como el calcio o de sodio, o gases reductores.

Puede también efectuarse la reducción de otros compuestos de molibdeno:

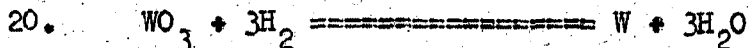
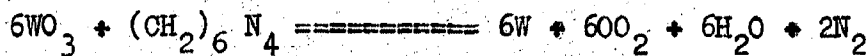
5. EJEMPLO IV. REDUCCION DE MOLIBDATO DE AMONIO CON AGENTES REDUCTORES GASEOSO Y SOLIDO.



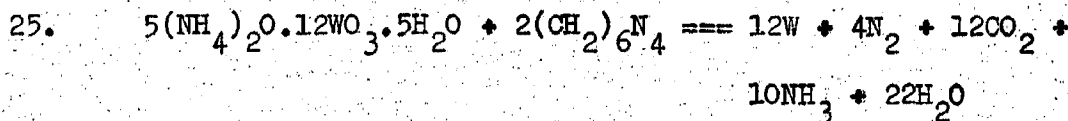
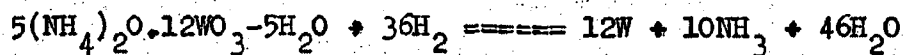
10. La reducción del heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, es similar.

EJEMPLO V. REDUCCION DEL OXIDO TUNGSTICO CON AGENTE REDUCTOR GASEOSO Y SOLIDO.

15. La efectividad de la reducción empleando tanto agente reductor gaseoso como agentes reductores sólidos no está limitada al molibdeno. De esta manera, el óxido tungstico puede ser efectivamente reducido a polvo de tungsteno:



EJEMPLO VI. REDUCCION DE PARATUNGSTATO DE AMONIO CON AGENTE REDUCTOR GASEOSO Y AGENTE REDUCTOR SOLIDO.



EJEMPLO VII. GRASAS COMO AGENTES SOLIDOS REDUCTORES



248035

ALTERNATIVOS.

Se ha hallado que las grasas son satisfactorias como agentes reductores sólidos, si no dejan residuo. Grasas de este tipo pueden tener esta composición:

5.

- C 76.5 %
- H 12.8 %
- O 10.7 %

Una grasa de este tipo se puede obtener en el comercio bajo el nombre de "Sterotex".

EJEMPLO VIII. CERAS COMO AGENTES REDUCTORES SOLIDOS.

ALTERNATIVOS.

10.

Se ha hallado que las ceras son también satisfactorias como agentes reductores sólidos si no dejan residuos. La cera de este tipo puede tener esta composición:

- C 75 %
- H 13 %
- O 5 %
- N 7 %

Esta cera se puede obtener comercialmente con el nombre de "ACRAWAX".

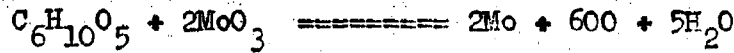
EJEMPLO IX. HIDRATOS DE CARBONO COMO AGENTES REDUCTORES SOLIDOS ALTERNATIVOS.

El almidón ($C_6H_{10}O_5$)_n es un ejemplo de un hidrato de carbono como agente reductor sólido, que resulta útil en lugar de la hexamina. Desgraciadamente, bajo ciertas condiciones queda un residuo de aproximadamente 2% de carbón en la forma de carburo



258095

metálico. La reacción ideal puede postularse así:



EJEMPLO X. UN DERIVADO DE LA HEXAMINA COMO UN AGENTE REDUCTOR SOLIDO ALTERNATIVO.

5. El anhídrometilcitrato de metanamina

$C_7H_8O_7 \cdot (CH_2)_6 N_4$ es un derivado de la hexamina que puede obtenerse en el comercio con el nombre de "Helmitol". Tiene esta composición en porcentajes:

	C	45.35 %
	H	5.68 %
metenamina		40.71 %
	N	16.27 %

EJEMPLO XI. USO DE UN AGENTE REDUCTOR SOLIDO SIN AGENTE REDUCTOR GASEOSO.

10.

Resulta evidente en vista de la primera reacción en el Ejemplo I, que el agente reductor sólido reducirá el sólo los compuestos metálicos tales como el trióxido de molibdeno hasta llevarlos a polvo fino de metal sin que se emplee un agente reductor gaseoso como el hidrógeno. Al efectuar una operación de reducción de este tipo, la atmósfera debe ser inerte o no oxidante, porque de otra manera el polvo de metal revertirá hacia óxidos. Además la temperatura debe ser cuidadosamente controlada a modo de evitar una pérdida excesiva del agente reductor sólido mediante la vaporización. Así por ejemplo en el caso de la hexamina la temperatura tiene que mantenerse tan cercana a 400°C aproximadamente como ello sea posible. Arriba de 400°C, la hexamina puede ser

15.

20.

25.

288095



- rapidamente vaporizada de tal suerte que mucho de ella puede estar sin haber reaccionado y reducido algo del metal. Esto resulta especialmente cierto si el calor que se aplica externamente por el horno, unido al calor de la reacción de reducción, eleva la temperatura mucho más allá de 400°C. Con otros agentes reductores sólidos, se aplicarán diferentes limitaciones de temperatura. Bajo condiciones de alta temperatura, es necesario reponer la hexamina, (u otro agente reductor sólido) si se agota antes de que se complete el proceso de reducción. Esto puede hacerse dotando el horno con una esclusa de aire a través de la cual pueda agregarse el agente reductor sólido y entremezclarse con el compuesto metálico y el polvo de metal que están en la navecilla de combustión.
5. Se han descrito métodos en los que se usa uno o más agentes reductores sólidos. La reducción mediante tales agentes puede estar combinada con el agente gaseoso reductor tradicional y sus métodos. Puede usarse una gran variedad de agentes reductores tanto sólidos como gaseosos. Son varios los compuestos metálicos reducidos y el método resulta aplicable a muchos metales. La temperatura a la cual se efectúa la reducción debe ser controlada de acuerdo con la naturaleza del compuesto metálico que está siendo reducido. En tal forma, resulta evidente que pueden introducirse muchos cambios dentro del alcance y extensión de las cláusulas reivindicatorias anexas
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

268095

268,095



sin salirse de la idea capital del invento.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR UN COMPUESTO METALICO"; caracterizándose por lo siguiente:
5. 1ª.- Procedimiento para reducir un compuesto metálico, convirtiéndolo en un polvo metálico, caracterizado por añadir un agente reductor sólido al compuesto metálico, calentar el agente reductor y el compuesto metálico en un agente reductor gaseoso para efectuar reacción con el agente reductor sólido, el agente reductor gaseoso y el compuesto metálico hasta que no quede nada de agente reductor sólido, y continuar el calentamiento en el agente reductor gaseoso hasta que el compuesto metálico quede completamente reducido a metal.
10. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1ª, caracterizado porque el agente reductor gaseoso se deriva de vaporizar por lo menos una porción del agente reductor sólido orgánico.
15. 3ª.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque el com-
- 20.
- 25.
- 30.

268095



puesto metálico es casi totalmente reducido a óxidos inferiores del metal antes de que la reacción alcance la temperatura a la cual la reducción se vuelve violenta.

5. 4ª.- Procedimiento, de acuerdo con la reivindicación 2ª, caracterizado porque se continuó el calentamiento del residuo, por encima de la temperatura en la cual la reducción de los óxidos superiores se vuelve violenta, haciéndose tal calentamiento dentro del agente reductor gaseosos hasta
10. que la reducción a metal sea completa.
5ª.- Procedimiento, de acuerdo con cualesquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque casi la totalidad de un compuesto metálico que contiene oxígeno y que tiende a hacer erupción o volatizarse cuando se calienta, es reducido antes de que se llegue a la temperatura de erupción o volatilización, y se continua el calentamiento dentro del agente reductor gaseoso hasta
15. que el compuesto metálico restante, parcialmente reducido llega a ser completamente reducido a metal.
6ª.- Procedimiento, conforme a las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el
20. primer calentamiento se lleva hasta aproximadamente 400°C y el calentamiento de continuación hasta aproximadamente 1000°C.
7ª.- Procedimiento, conforme a las
25. reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque el agente reductor sólido se mezcla con el compuesto
- 30.

268095



metálico dentro de una escala de proporciones de aproximadamente 1:5 hasta 1:10 partes por peso.

5. 8ª.- Procedimiento, conforme a las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la velocidad de flujo del agente reductor gaseoso es de aproximadamente 0.707925 m^3 a 1.415950 m^3 por hora.

10. 9ª.- Procedimiento, conforme a cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el agente reductor sólido es hexamina, anhidrometilencitrato de metanamina, cera, grasos, almidón o mezclas de éstas sustancias.

15. 10ª.- Procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizada porque el agente reductor gaseoso es hidrógeno, monóxido de carbono, amoníaco, metano, propano, Endogas, Gas de Productor, gas de agua, vapor de calcio o de sodio, gasolina vaporizada o mezclas de tales sustancias.

20. 11ª.- Procedimiento conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque el compuesto metálico es un óxido superior de molibdeno, un óxido superior de tungsteno, bióxido de tungsteno, bióxido de molibdato de amonio, paratungstato de amonio o mezclas de tales compuestos.

25. 12ª.- Procedimiento, según reivindicación 10ª, caracterizado porque el compuesto metálico es trióxido de molibdeno.

30. 13ª.- Procedimiento, según la cláusula



268095

de reivindicación 10ª, caracterizado porque el compuesto metálico es trióxido de tungsteno.

- 14ª.- Procedimiento para reducir un compuesto metálico, tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.
- 5.

Esta Memoria consta de diecisiete hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 9 JUN. 1964

LESTER DANIEL SUPIRO.

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
P. P.