

378967



SECCION TECNICA
CLASIFICACION P. C.
CLASE <u>C22</u>
SUBCLASE <u>B</u>

PATENTE DE INVENCION

Pats 24/9208/22.

378967

Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA REDUCIR
OXIDOS METALICOS REFRACTARIOS.

Solicitante: UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY AUTHORITY,
entidad inglesa, residente en:
11, Charles II Street, Londres, S.W.1. - Inglaterra.

La presente invención se relaciona con la reducción de óxidos metálicos refractarios. Metal refractario es un término usado en el arte para metales de tungsteno y similares, tales como titanio. Como se sabra, estos metales y sus carburos poseen una importan-

5.



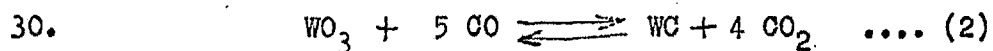
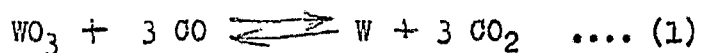
cia muy grande, por ejemplo para aceros especiales, puntas de herramientas, etc.

- En el caso particular del tungsteno, la práctica ha consistido hasta ahora, cuando se produce metal o carburo de tungsteno, en reducir óxido tungstíco con hidrógeno para formar el metal. Este procedimiento ha de efectuarse a temperaturas de hasta 1.000°C, usando un gran exceso de hidrógeno, que requiere su cuidadoso secado antes de su recirculación. Para producir el carburo, la práctica ha consistido en tomar el metal producido como anteriormente se describe, molerlo con bolas con la calculada proporción de carbono, compactarlo, sinterizarlo en hidrógeno a unos 1.500°C y finalmente reducir el resultante material compactado y sinterizado a un polvo fino. Se comprenderá que ambos procedimientos son difíciles y costosos.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo o perfeccionado procedimiento para la reducción de óxidos metálicos refractários.

- De acuerdo con la presente invención, un procedimiento para reducir óxidos metálicos refractários comprende la puesta en contacto de un lecho del óxido refractario caliente con una corriente de gas monóxido de carbono y la recirculación de los gases inutilizados de monóxido y dióxido mezclados, a través de un agente reductor, hasta el citado lecho.

En el caso del tungsteno, las reacciones que tienen lugar pueden representarse como sigue:



378967

- 3 -



5. En la práctica, hemos observado que el producto es el carburo o el metal, dependiendo de la temperatura y de la presión parcial del dióxido de carbono. Así, si se mantiene una concentración muy baja de dióxido de carbono, la reacción sigue la segunda ecuación y se prepara el carburo. Por otra parte, si se deja acumular la concentración de dióxido de carbono, se forma el propio metal y los límites permisibles de la concentración de dióxido de carbono dependen de la temperatura, como se verá más adelante.

10. De acuerdo con un aspecto particular de la invención, el agente reductor se dispone por consiguiente para reducir sustancialmente todo el dióxido de carbono presente en los gases mezclados inutilizados a monóxido, manteniéndose el citado lecho a una temperatura, y la concentración de dióxido de carbono por debajo de un valor de equilibrio, tales que el producto sea el carburo del metal.

15. Se comprenderá que en las reacciones de acuerdo con la presente invención no se halla presente ningún hidrógeno, de manera que se evitan los peligros del uso de este material y además no hay producción de agua, que causa un indeseable desarrollo granular. La simple recirculación de los gases desprendidos a través de un agente reductor tal como un lecho de carbono caliente, convierte el dióxido de carbono de nuevo en monóxido de carbono. Se comprenderá asimismo que, como el carbono para la producción de carburo de tungsteno se encuentra presente en fase gaseosa, es posible un mejor control de la estequiometría del producto. Así, la presente inven-

20.

25.

30.

378967



ción puede usarse también para refinar carburo de tungsteno deficiente en carbono, producido por otros procedimientos.

5. La invención comprende, según otro aspecto, un procedimiento para producir carburos metálicos refractarios, en el que se pone en contacto un óxido metálico refractario a elevada temperatura con monóxido de carbono y la presión parcial del dióxido de carbono producido se mantiene por debajo de un valor de equilibrio que depende de dicha temperatura a la que se favorece la conversión en carburo, a diferencia de en metal.

10. La citada presión parcial puede mantenerse por debajo del referido valor, controlando el suministro de monóxido de carbono.

15. De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un aparato para reducir óxidos metálicos refractarios, que comprende un horno giratorio destinado a contener un óxido metálico refractario, medios calentadores del óxido metálico citado, medios para pasar gas monóxido de carbono a través del horno, para su contacto con dicho óxido refractario, un agente reductor del gas que sale del horno a monóxido de carbono y medios para reciclar éste último desde el agente reductor al horno.

20. El aparato puede incluir un medio transportador para suministrar continuamente un óxido metálico refractario al horno y medios para retirar continuamente de éste el producto obtenido mediante la reacción con el gas monóxido de carbono.

25. Para que la presente invención pueda entenderse

- 30.

378967

- 5 -



se más fácilmente, se describirán seguidamente ciertas versiones de la misma a modo de ejemplo y con referencia a los adjuntos dibujos, en los cuales:

5. La figura 1 muestra típicas curvas de termobalanza.

La figura 2 muestra curvas que relacionan porcentaje en volumen de eq. (CO_2) contra temperatura.

La figura 3 muestra esquemáticamente otro aparato para la realización de la invención.

10. Con referencia ahora a la figura 1, se calentó óxido de tungsteno en una termobalanza a 850 y 1000°C en una atmósfera fluyente de monóxido de carbono. Se verá por las curvas que la reacción pasa primeramente, a la temperatura superior, al metal y luego, al purgarse el producto de óxido de carbono, al carburo. A la temperatura inferior, la reacción pasa más directamente al carburo. Hemos observado que usando gas a presión atmosférica, una concentración en dióxido de carbono del orden del 5 al 37 % en volumen, a 1100°C, dará el metal. A 15. 1500°C, puede usarse hasta el 33% de dióxido de carbono. Se deduce de ello que para producir el carburo a 1100°C, la concentración de dióxido de carbono ha de ser inferior al 5%, pero para producir el carburo a 1500°C, la concentración de CO_2 habría de mantenerse a un nivel impracticablemente bajo. 20. 25.

Es evidente la facilidad de asegurar una proporción relativamente baja de dióxido de carbono en el horno, asegurando un adecuado flujo de gas monóxido de carbono. Por otra parte, si se desea que haya una elevada proporción de dióxido de carbono, ello se asegura 30.

378967



mejor disponiendo un bajo ritmo de flujo de monóxido de carbono.

Se efectuaron dos experimentos comparativos a 1100°C sobre un lecho fijo de 400 g. de óxido tungstíco.

5. Este óxido se redujo mediante monóxido de carbono en el primer experimento, permitiendo una acumulación del contenido en dióxido de carbono de la fase gaseosa y, en el segundo experimento, purgando el dióxido de carbono a medida que se formaba.

10. Se analizó el producto y, en el primer experimento, el análisis en peso mostró un 99,95 % de tungsteno, un 0,03 % de carbono y un 0,02 % de oxígeno. En el segundo experimento, el análisis en peso fué del 93,8 % de tungsteno, 6,15 % de carbono y 0,05 % de oxígeno y se comprenderá que éste análisis corresponde al carburo de tungsteno.

15. Usando el lecho fijo anteriormente descrito, la reacción fué lenta y por consiguiente se efectuó una serie de experimentos usando un horno giratorio provisto de palas fijas. Estos experimentos indicaron que el contacto más eficiente entre gas y sólido que puede conseguirse usando este tipo de aparato, reducía el tiempo de reacción respecto al necesario en un lecho fijo. Además, se obtuvo un producto más uniforme.

20. La calculada concentración del porcentaje de equilibrio de CO₂ se muestra trazada contra la temperatura en la figura 2, para cada una de las reacciones representadas por las ecuaciones (1) y (2) anteriores. Se apreciará que las reacciones son complicadas y no tienen lugar necesariamente como reacción simple y que las cur-

30.

378967

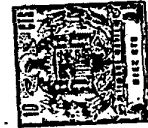
- 7 -



- vas son por consiguiente solamente indicativas de las condiciones de equilibrio para las reacciones generales. Sin embargo, con esta premisa, se apreciará que dentro de las áreas situadas bajo cada curva, las reacciones tenderán a ir de izquierda a derecha, como representan las ecuaciones, y en las condiciones representadas, por ejemplo, en el punto x, la "fuerza accionadora" xz para la reacción (2) es superior a la "fuerza accionadora" xy para la reacción (1) y, si se concede un tiempo suficiente para el completamiento de la reacción, el producto de reacción sólido será totalmente carburo de tungsteno.
- 5.
- 10.

- Los gráficos de las curvas de equilibrio térmico demuestran que, aunque en principio pudieran formarse carburo de tungsteno y metal de tungsteno a partir de WO_3 de unas concentraciones en CO_2 del 10 %, por ejemplo, a unas temperaturas de hasta $1500^\circ C$, se ha observado que para formar carburo de tungsteno, los límites de temperatura se extienden en la práctica desde un nivel inferior de unos $800^\circ C$, por debajo del cual la reacción es demasiado lenta a efectos prácticos, hasta el nivel de 900 a $1050^\circ C$.
- 15.
- 20.

- Como el valor de las temperaturas aumenta desde el nivel de 900 a $1050^\circ C$, existe una creciente tendencia a formar el metal como producto final con preferencia a la formación del carburo. En otras palabras, dentro del área subtendida por las curvas de las ecuaciones (1) y (2) entre temperaturas de unos 1000 y $1500^\circ C$, por ejemplo la reacción de la ecuación (1) tenderá a ir de izquierda a derecha para producir metal de tungsteno y CO_2 ,
- 25.
- 30.



- mientras que la reacción de la ecuación (2) tenderá a ir de derecha a izquierda, es decir, a producir óxido de tungsteno y CO. La fuerza accionadora para producir metal de tungsteno y CO₂ es superior a la requerida para producir el WO₃ y CO. Dentro del área situada bajo la curva de la ecuación (2), a temperaturas comprendidas entre 1000 y 1500°C, la reacción de la ecuación (1) tiende a ir de izquierda a derecha para producir metal de tungsteno, mientras que la reacción de la ecuación (2) tiende a ir de izquierda a derecha, para producir carburo de tungsteno; en éste caso también la fuerza accionadora necesaria para producir metal de tungsteno, es superior a la requerida para producir carburo de tungsteno; por consiguiente, existe una mayor tendencia a que el producto final sea metal de tungsteno.

El producto de reacción gaseoso es de óxido de carbono y un aspecto de la invención es el de pasar los gases inutilizados a través de un agente reductor y devolverlos como monóxidos sustancialmente puro a la zona de reacción.

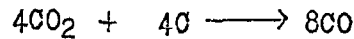
En la figura 3 se muestra un ejemplo de una forma de aparato en la que los reactivos gaseosos son continuamente reciclados, en cuya figura un reactor de tambor giratorio 1 adaptado para cargarse con una carga de óxido metálico refractario 2 calentada por una fuente térmica 3, se conecta a un circuito que comprende un insuflador 4 y una cámara reductora 5. El circuito es cerrado y puede funcionar a presión atmosférica o ligeramente superior. La temperatura del reactor y el

378057 - 9 -



ritmo de flujo del gas (determinado por la velocidad del insuflador) dependerán del particular óxido objeto de tratamiento.

5. La cámara reductora 5 puede contener carbono mantenido a 1100-1500°C que reducirá el $4CO_2$ de la ecuación (2) como sigue:



10. Así, se forma continuamente un exceso de monóxido de carbono correspondiente a 3CO, que requiere su purga por el punto 6. Asimismo, para el inicio de la operación, se requerirá un suministro de monóxido de carbono, que se introduce en el circuito inicialmente a través de la válvula 7.

15. Seguidamente se describirá una planta para la producción continua de carburo o metal a partir del óxido, con referencia a la figura 4. Se introduce óxido pulverizado en una tolva 8, desde donde se transporta mediante un tornillo 9 a la entrada de sólidos de un horno giratorio 10. Este horno está ligeramente inclinado para favorecer un lento movimiento del polvo a lo largo de aquél hacia la salida, por donde el polvo descarga, sobre un vertedor 11, en una tolva 12 que puede vaciarse a través de una válvula 13 en una batidora 14. Según sea la naturaleza física del polvo, puede ser necesario poner en vibración o martillar periódicamente el horno para asegurar un flujo uniforme del polvo, como se comprenderá fácilmente.

20. El horno 10, que se calienta exteriormente mediante una serie de calentadores eléctricos 15, consta de un tubo metálico en conexión hermética a los gases,
- 25.
- 30.



a través de cierres giratorios 16 situados en cada extremo, con colectores de entrada y salida de gases 17 y 18, respectivamente. El colector de salida 18 está conectado a través de un filtro 19 con la entrada de un

5. circulador de gas 20 que descarga en la parte superior de un lecho de coque 21 contenido en un recipiente 22 rodeado por el calentador eléctrico 23. El coque contenido en una tolva 24 se suministra en la medida requerida a través de una válvula 25 al recipiente 22. El gas del

10. fondo del lecho de coque 21 se pasa mediante una tubería aislada 26, por el colector de entrada de gas 17, al horno 10. El monóxido de carbono destinado al inicio de la operación se suministra desde un frasco 27 a través de una válvula 28 y el exceso de dicho monóxido se

15. purga del sistema a través de una válvula 29.

Es preferible no aislar el filtro 19 y la tubería hacia el circulador 20, de manera que haya una sustancial reducción en la temperatura del gas antes de que alcance el circulador, evitándose así la necesidad

20. de un especial circulador para elevadas temperaturas.

En la operación para la producción de carburo de tungsteno, el horno 10 funciona deseablemente a una temperatura de unos 850°C y el circulador de gas 20 se controla para dar un ritmo de flujo tal que los gases

25. de salida que pasan a través del filtro 19 y del circulador 20 hacia el lecho de coque 21, no contengan más del 20 % en volumen de dióxido de carbono. En un ejemplo particular, un horno de 30 cm. de diámetro interno y 6 de longitud calentada, dispuesto para descargar carburo de tungsteno a 10 kg. por hora, requirió un ritmo

30.

378 07

- 11 -



de flujo de 0,4 m3 aproximadamente por minuto, para mantener la concentración de dióxido en el 20 %.

El lecho de coque 21 consta de coque de petróleo calcinado para reducir al mínimo la absorción de hidrocarburo y sulfurosa y se mantiene mediante su calentador 23 a una temperatura comprendida entre 1100 y 1500°C. Como se comprenderá por la curva de equilibrio de la figura 2 para la reacción:



5. existe un límite inferior para la concentración de dióxido de carbono, que puede conseguirse en la salida del lecho de coque 21, pero es aceptable un porcentaje de concentración del 1 %. Como se explica anteriormente, el exceso de monóxido de carbono se purga del sistema a través de la válvula 29, cuya purga puede efectuarse a un ritmo tal que se mantenga la presión del sistema justamente por encima del valor atmosférico. Parte del monóxido de carbono de la válvula de purga 29 puede usarse convenientemente para presurizar los cierres giratorios 16 y cualquier resto embotellado.
- 10.
- 15.
- 20.

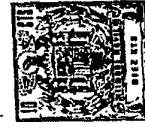
Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a la reducción de óxido tungstíco, se comprenderán que pueden efectuarse reacciones similares con metales análogos, tales como tantalio, molibdeno, titanio y similares. Además, no es necesario producir los metales puros y la reacción puede efectuarse, por ejemplo, para producir aleaciones tales como de ferro-tungsteno.

NOTA

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarse en la práctica,

30.

370067



debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una

5. solicitud de Patente presentada en Inglaterra con el número y fecha siguientes: 20865/69 de 23 de abril de 1.969, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que
10. se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre: PROCEDIMIENTO Y APARATO PARA REDUCIR OXIDOS METALICOS REFRACTARIOS; caracterizándose por lo siguiente:

1.- Procedimiento para reducir óxidos metálicos refractarios, caracterizado porque comprende poner en contacto un lecho del óxido refractario caliente con una corriente de monóxido de carbono y recircular los gases inutilizados de monóxido y dióxido mezclados, a través de un agente reductor, hasta el lecho.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente reductor se dispone para reducir sustancialmente a monóxido todo el dióxido de carbono presente en los gases mezclados inutilizados y el lecho se mantiene a una temperatura, y la concentración de dióxido de carbono por debajo de un valor de equilibrio, tales que el producto sea el carburo del metal.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque para producir carburo de tungsteno, la temperatura es de 850°C y la concentración de dióxido de carbono se mantiene por debajo del 40 % en volumen.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones an

25.

378981

- 13 -



5. teriores caracterizado porque para producir carburos metálicos refractarios, se pone en contacto un óxido metálico refractario, a elevada temperatura, con monóxido de carbono, y la presión parcial del dióxido de carbono producido se mantiene por debajo de un valor de equilibrio que depende de la citada temperatura a la que hay una conversión preferencial a carburo, a diferencia de a metal.
10. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha presión parcial se mantiene por debajo del mencionado valor controlando el suministro de monóxido de carbono.
15. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 4 ó 5, caracterizado porque el dióxido de carbono producido se reduce y recircula como monóxido.
20. 7.- Aparato para la realización del procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque comprende un horno giratorio destinado a contener un óxido metálico refractario, medios calentadores para calentar el óxido metálico refractario, medios para pasar gas monóxido de carbono a través del horno para su contacto con el óxido metálico refractario, un agente reductor para reducir el gas que sale del horno a monóxido de carbono y medios para reciclar el monóxido de carbono desde el agente reductor al horno.
25. 8.- Aparato según la reivindicación 7, caracterizado porque se dispone un medio transportador para suministrar continuamente un óxido metálico refractario al horno y medios para retirar de éste el producto obtenido mediante la reacción con el gas monóxido de carbono.

30.

378967

- 14 -

14



9ª.- Procedimiento y aparato para reducir óxidos metálicos refractarios; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Madrid,

14 SET. 1972

UNITED KINGDOM ATOMIC ENERGY
AUTHORITY

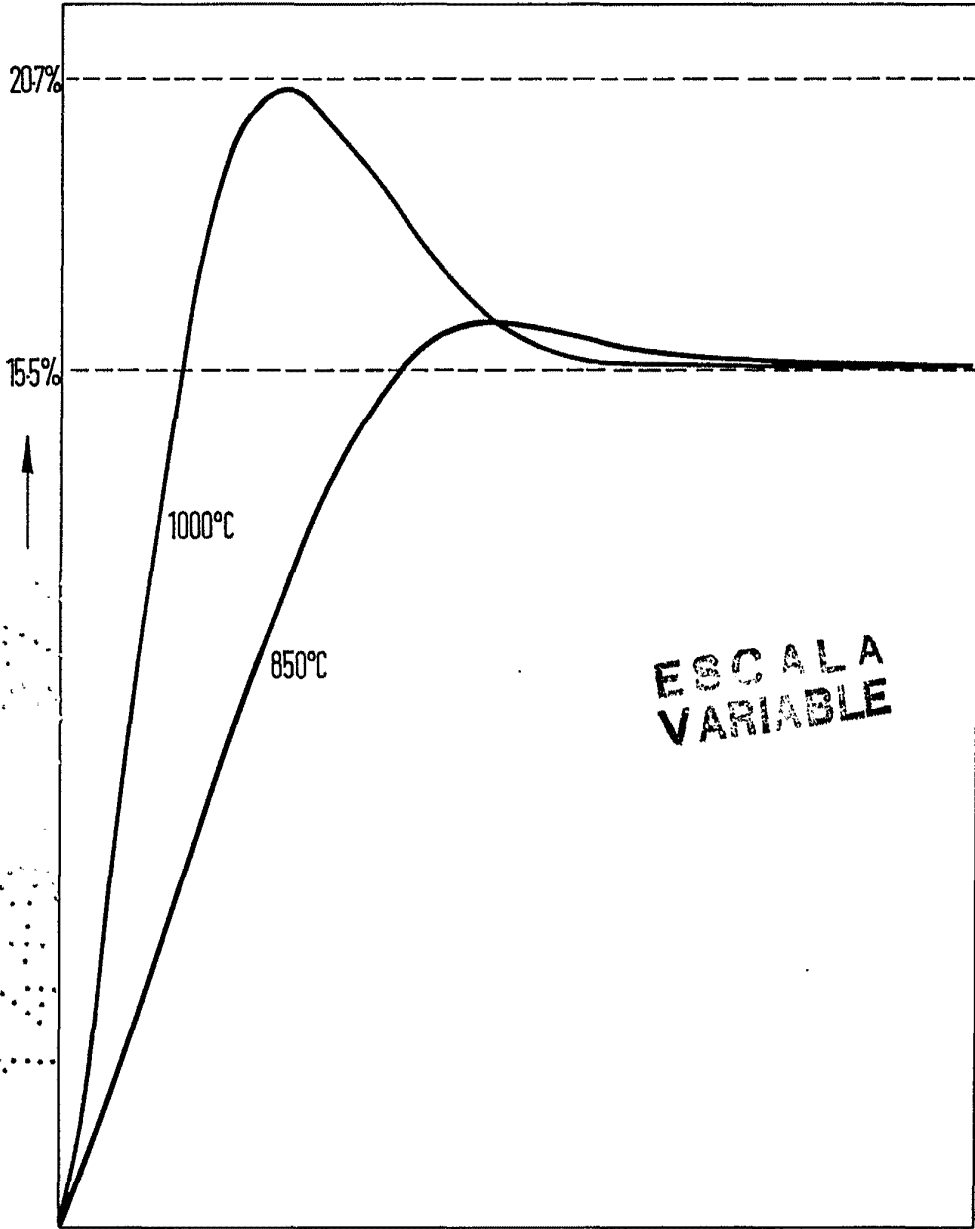
J. GOMEZ ACEBO Y MODEY
Por D. Elmedo L. García Fernández

14 SET



37 8967

FIG.1



14 SET. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODESTO
p. p. Firmado: L. Gaeta Ferrández

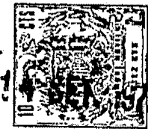


FIG.2. 378967

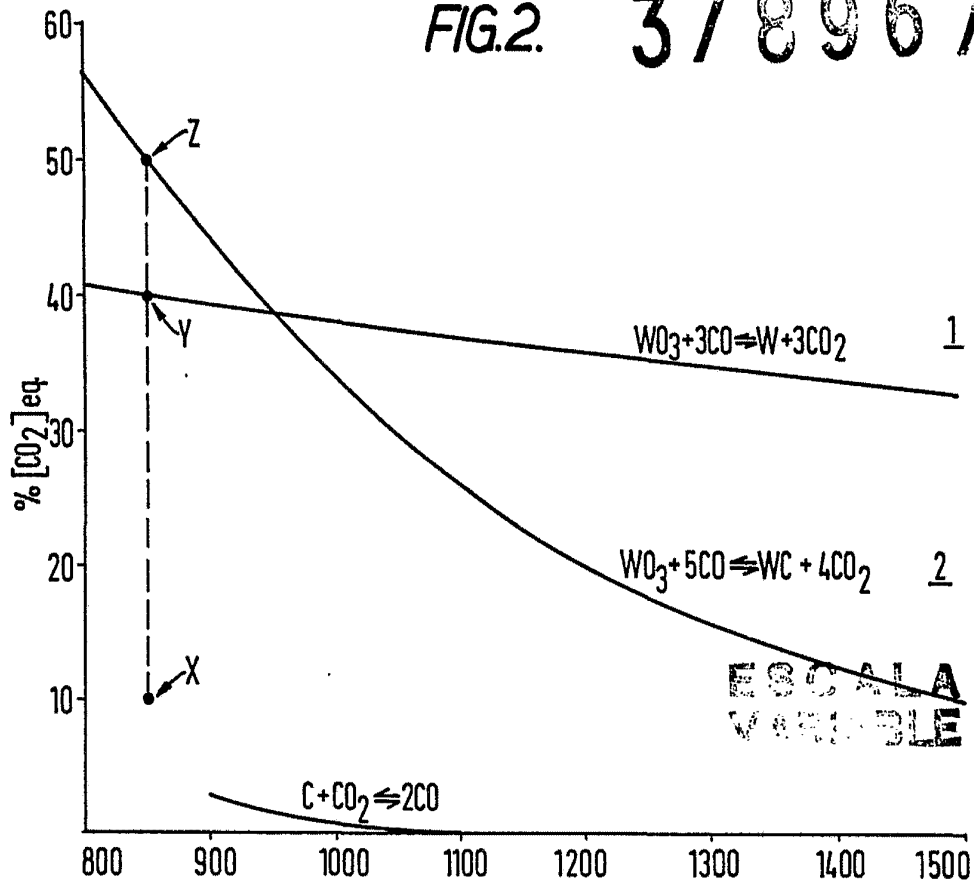
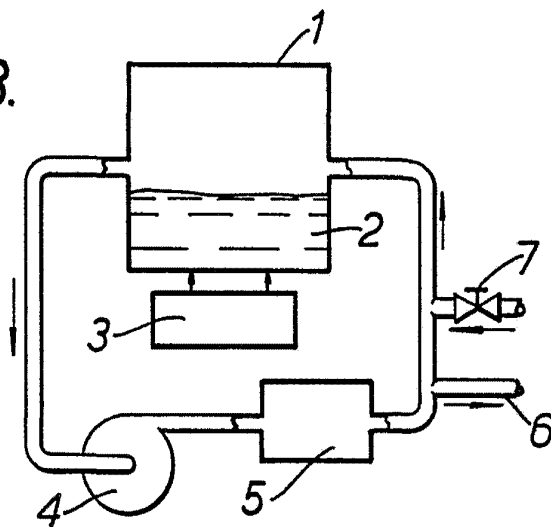


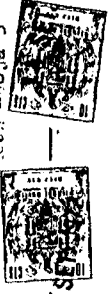
FIG.3.



14 SET. 1972

Madrid

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: L. Gato Fernández



37 896 7

SECRET

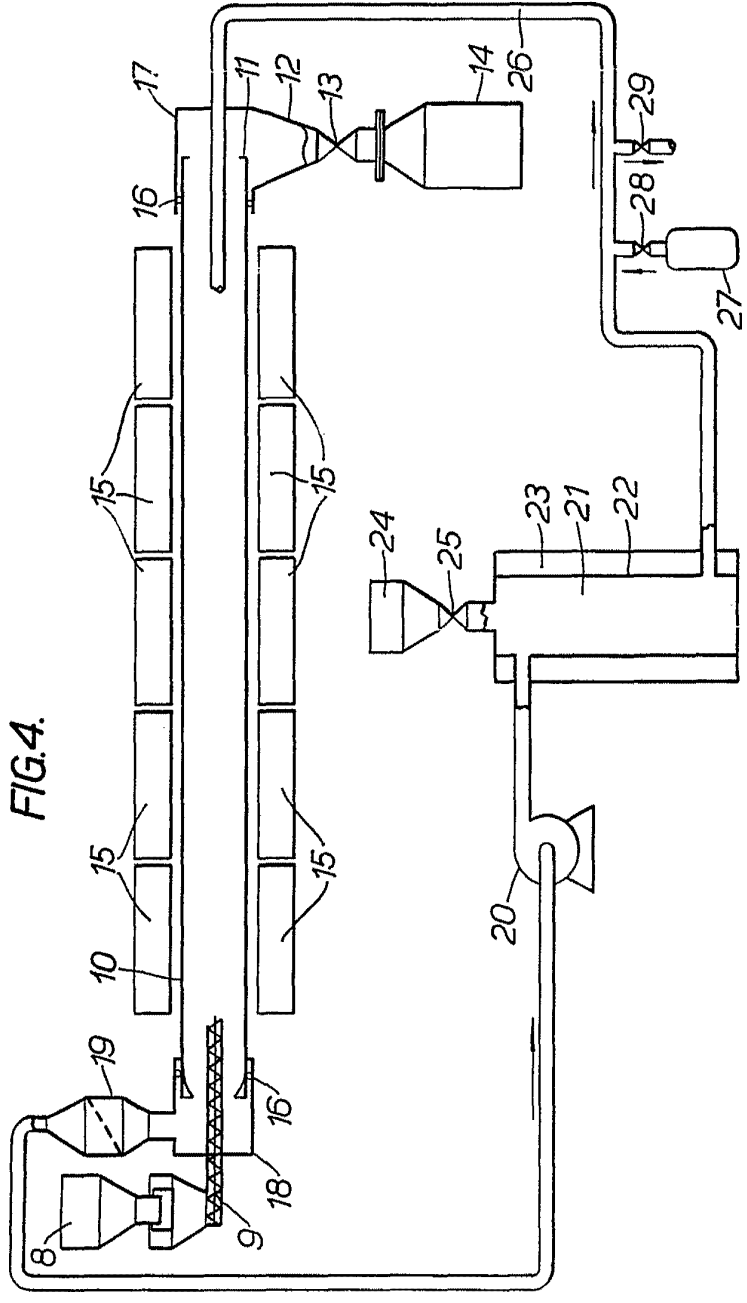


FIG. 4.

14 SET. 1972

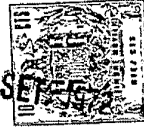
Madrid

J. GOMEZ ACEDO Y ASOCIADOS
Ingenieros de Camión, Carreteras y Obras de Arte

Signature

64373

HOJA hoja 3

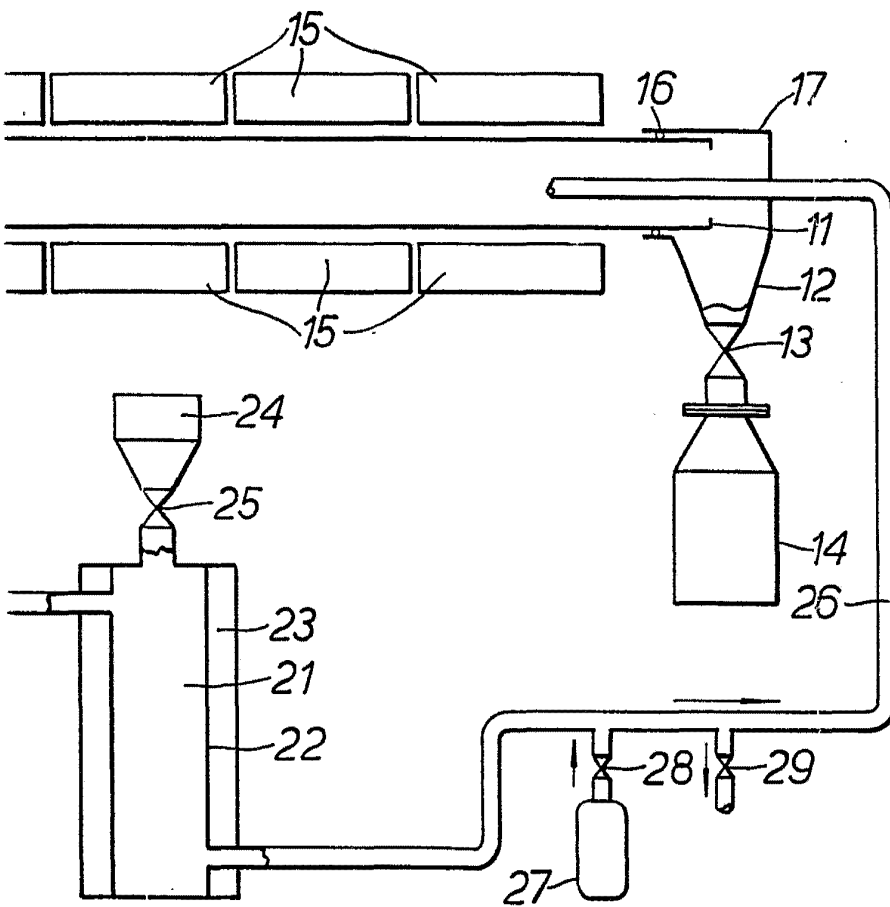


14 SET 1972

1972

378967

4.



REGALO VARIABLE

Madrid 14 SET. 1972

J. GOMEZ ACEBO Y COMPA
S. de Inmediación, Gestión y Asesoría
[Signature]