



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

PATENTE DE INVENCION

19 ES 11 21 22	NUMERO 478571	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 13-3-79	

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO 78-07331	32 FECHA 14-3-78	33 PAIS Francia

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL B22C1/22	52 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO DE ENDURECIMIENTO DE UNA COMPOSICION Y UN APARATO PARA LA REALIZACION DE DICHO PROCEDIMIENTO"

71 SOLICITANTE (S)

SOCIETE D'APPLICATIONS DE PROCEDES INDUSTRIELS ET CHIMIQUES S.A.P.I.C.

R1 B3E

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

32, rue André Cayron, 92600 ASNIERES, Francia

72 INVENTOR (ES)

Gérard Yves Richard

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71.221)

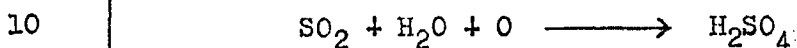
1 La presente invención se refiere a un procedimien-
to de endurecimiento de una composición, destinada particu-
larmente a la fabricación de moldes y machos de fundición,
así como a la fabricación de productos refractarios, produ-
5 tos abrasivos o materiales de construcción. Se refiere igual-
mente a un aparato que, mezclando dos gases, permite la
puesta en práctica de dicho procedimiento de endurecimen-
to.

10 La invención se refiere más particularmente a la
clase de composiciones de materiales de moldeo de endureci-
miento rápido, incluso casi instantáneo, que comprenden al
menos una carga granular y al menos una resina de endurece-
dor ácido para aglomerar los gránulos de la carga, y que en-
durecen por gaseado con SO_2 .

15 Según la técnica fundamentalmente original descri-
ta en la patente española Nº 405.863, presentada por la so-
ciedad S.A.P.I.C., el endurecimiento de la composición del
tipo antedicho se caracteriza porque consiste en gasear
la composición con anhídrido sulfuroso, e introducir en la
20 composición, antes del gaseado o simultáneamente a este ga-
seado, un agente de oxidación del anhídrido sulfuroso.

25 La reacción obtenida según esta técnica es la de
formación de ácido sulfúrico en el mismo seno de la composi-
ción, haciendo entonces este ácido sulfúrico el papel de en-
durecedor cuasi-inmediato de la resina.

/ La introducción del agente de oxidación del anhídrido sulfuroso se efectúa según tres variantes, todas las cuales conducen, en el momento preciso deseado por el usuario a la formación "in situ" de ácido sulfúrico: a) el agente de oxidación es un líquido o un sólido que, previamente, se mezcla íntimamente con la carga y la resina; el momento de la reacción es el de la introducción del anhídrido sulfuroso, que, en presencia de trazas de agua, se oxida y da ácido sulfúrico según la reacción clásica:



b) el agente de oxidación es un gas que se introduce en el seno de la composición de la carga y de la resina al mismo tiempo que el anhídrido sulfuroso; el momento de la reacción es entonces el de introducción simultánea de los dos gases antedichos, oxidándose el anhídrido sulfuroso según la reacción descrita antes, para dar ácido sulfúrico.

15
20 c) el agente de oxidación forma, por combinación con el anhídrido sulfuroso, un compuesto químico fácilmente dissociable, tal como cloruro de sulfurilo; el momento de la reacción es el de introducción de este compuesto químico gaseoso en el seno de la composición, en la que, tras la disociación, hay formación de ácido sulfúrico por oxidación del anhídrido sulfuroso.

25 Una primera ventaja de las técnicas antedichas es

que la composición de materiales de moldeo tiene una duración ilimitada durante todo el período anterior al gaseado por anhídrido sulfuroso, sólo o combinado químicamente con su oxidante. El usuario controla, pues, perfectamente el momento en que desea endurecer su composición, momento que corresponde a la introducción de anhídrido sulfuroso, que en la práctica coincide con la formación de ácido sulfúrico en el seno de la composición.

Las tres variantes de la técnica antedicha hacen que el endurecimiento por ácido sulfúrico sea desde ahora accesible a escala industrial, gracias a su formación inmediata in situ y en el momento deseado por el usuario, mientras que según el procedimiento de la técnica anterior, que consiste en mezclar el ácido sulfúrico con la composición a endurecer, no puede explotarse a escala industrial, ya que el ácido sulfúrico, que es un endurecedor mucho más violento, destruye la composición, a no ser que esté muy diluido, lo que elimina entonces la posibilidad de un endurecimiento rápido.

Después del descubrimiento de la técnica de gaseado con anhídrido sulfuroso y su oxidación simultánea en el seno de la composición a endurecer, un estudio profundo de la cinemática de dicho gaseado ha demostrado que, según las cargas empleadas (sílice, material refractario, mineral metalífero, vidrio, abrasivo, por ejemplo), la permeabili-

dad de la masa moldeada con estas cargas variaba considerablemente, y tenía una influencia muy importante en las condiciones de gaseado y en su rapidez.

Es sabido además que hay un segundo factor muy importante que tiene influencia no despreciable en el tiempo de gaseado; este factor es el de la forma del molde o del macho que recibe la carga a aglomerar. Los moldes han de mostrar una buena estanqueidad en su plano de unión, se ha observado que la difusión del anhídrido sulfuroso se obstaculiza, en efecto, en las zonas en las que se forman bolsas de aire ocluido difíciles de eliminar.

Ha de advertirse aquí que esta dificultad de difundir regularmente el agente gaseoso empleado para el endurecimiento se encuentra también en todas las demás técnicas de gaseado, entre las que se pueden citar por ejemplo el gaseado con ácido carbónico o una amina, obstaculizándose necesariamente la difusión de gas insuflado cada vez que, al atravesar la masa granular a endurecer, el gas encuentra una bolsa de aire.

Para eliminar este inconveniente, los diversos procedimientos de endurecimiento por gaseado han recurrido en general a la técnica clásica que consiste en hacer orificios en el molde y colocar filtros en dichos orificios, lo que permite el escape del aire ocluido. Estos filtros son, o bien tamices de latón formados por láminas muy pró-

5 ximas, o bien rejillas, aunque la limpieza de estas últimas sea más difícil, siendo tales los intersticios entre las láminas o entre las mallas de las rejillas que el aire puede escaparse, pero sin que puedan pasar los gránulos de la carga.

10 Los filtros se colocan generalmente en los fondos de saco, así como en todas las zonas en las que, una vez lleno el molde o el macho, se estima que la compacidad de la carga no es regular; no obstante, a pesar de todo, la colocación de los filtros se hace, lo mas frecuentemente, de un modo empírico.

15 Los filtros permiten el escape de las bolsas de aire formadas entre los gránulos de la carga en el momento del llenado de un molde o un macho de fundición, pero desgraciadamente generan al mismo tiempo una salida por la que escapa el agente gaseoso empleado para el endurecimiento (SO_2 , CO_2 , amina). Además, cuantos más filtros hay en el molde o macho, más caminos preferentes se forman para el pa-
20 so de gas, que entonces no puede repartirse uniformemente en el molde o macho como se desea al colocar los filtros, y por tanto es necesario insuflar una gran cantidad del agente de endurecimiento gaseoso para alcanzar todos los puntos de la masa moldeada, y particularmente para llegar
25 a los salientes, que siempre constituyen las partes de la masa más difíciles de gasear correctamente.

Teniendo en cuenta estas observaciones, se ha buscado en la invención el perfeccionar el procedimiento de gaseado, de modo que se pueda emplear la menor cantidad de anhídrido sulfuroso en la menor cantidad de tiempo, con el objeto de:

5

- aumentar la rapidez y por lo tanto la productividad,
- aumentar la rentabilidad ahorrando anhídrido sulfuroso,

10

- mejorar las condiciones de trabajo conservando el máximo de anhídrido sulfuroso en el interior de la masa a endurecer, en lugar de recogerlo de nuevo fuera del molde o del macho, a través de los filtros, y de malgastarlo.

15

Tras múltiples experiencias consistentes en buscar la presión óptima de gaseado, se ha visto enseguida que al reducirse las presiones habituales de gaseado a las bajas presiones comprendidas entre 0,5 y 1 bar, se necesitaban los tiempos de difusión más largos, y por lo tanto que estos tiempos de difusión se acortaban a medida que la presión de gaseado aumentaba.

20

Paralelamente, una investigación sistemática con el fin de eliminar los caminos preferentes por los que el gas circula en el momento del gaseado de la composición a endurecer, ha permitido comprobar que, a medida que se aumen

25

ta la presión de gaseado, los filtros no tienen en la práctica ninguna utilidad con el anhídrido sulfuroso teniendo en cuenta su gran difusibilidad. Hay que hacer constar, en efecto, que la difusibilidad del anhídrido sulfuroso es cinco veces mayor que la del gas carbónico, y 32 veces mayor que la del aire o la del oxígeno, por ejemplo. Es decir, si se aumenta la presión de gaseado, se comprueba que los filtros ya no tienen utilidad alguna con el anhídrido sulfuroso (con las raras excepciones impuestas por la forma compleja del molde o del macho), pero en cambio son siempre indispensables en los demás procedimientos de endurecimiento por gaseado, tal como el procedimiento con gas carbónico o el procedimiento ASHLAND, en el que la amina, agente de endurecimiento, se transporta con ayuda del gas carbónico.

Reduciendo entonces a la unidad el número de filtros colocados sobre un molde de machos de fundición, destinado a la fabricación de machos de arena de 5300 gramos, de una altura de 35 centímetros y gaseado por arriba en un sólo punto, se han efectuado en la invención varios ensayos haciendo variar de uno a otro la presión de gaseado. El control de los tiempo de difusión correspondientes ha dado los valores siguientes:

Presión de gaseado	Tiempo de difusión
0,5 bares	42 segundos de gaseado
1 bar	12 " " "
2 bares	4 " " "
3 bares	2,5 " " "
4 bares	1,5 " " "
5,5 bares	0,7 " " "

5

10

La reducción muy neta del tiempo de difusión desde el momento en que la presión de anhídrido sulfuroso excede de 1 bar, ha demostrado que, incluso en ausencia de filtros, se alcanzaba el primer objetivo fijado, es decir el aumento de la rapidez.

15

Sin embargo, se ha advertido que el olor de los machos después del gaseado era muy fuerte, y como la cantidad de anhídrido sulfuroso necesaria para alcanzar todas las partes del molde o caja obligaba a emplear un exceso de gas, éste, al no poder reaccionar inmediatamente con el peróxido mezclado íntimamente con la composición antes del gaseado para transformar por oxidación el anhídrido sulfuroso en ácido sulfúrico, se desprendía a la atmósfera durante un tiempo bastante largo.

20

25

El fuerte olor de los machos después del gaseado,

23029

por un lado, y por otro una cierta reducción de la productividad debida a la necesidad de purgar el molde o caja para expulsar el anhídrido sulfuroso restante, han hecho deseable avanzar más en las investigaciones para eliminar las 5 bolsas de aire ocluido, eliminándolas con un mínimo de anhídrido sulfuroso.

Estas investigaciones han permitido determinar un procedimiento de endurecimiento de una composición que logra los tres objetivos antedichos, y que además elimina el 10 problema de los olores después del gaseado, y mejora la rentabilidad gracias a un ahorro de agentes de oxidación del anhídrido sulfuroso, que acaba duplicando el ahorro de gas.

La presente invención tiene primeramente por objeto un procedimiento de endurecimiento de una composición, 15 destinada particularmente a la fabricación de moldes y de machos de fundición, composición que comprende al menos una carga granular y al menos una resina de endurecedor ácido para aglomerar los gránulos de la carga, procedimiento que 20 comprende las etapas conocidas de gaseado de la composición con anhídrido sulfuroso y de introducción en la composición, antes o al mismo tiempo que dicho gaseado, de un agente de oxidación del anhídrido sulfuroso, caracterizado por insuflar anhídrido sulfuroso diluido con otro gas de menor difusibilidad. Por la diferencia existente entre los valores 25

de la difusibilidad de los gases, se produce desde su mezclado una separación de dichos gases, y, debido a que el anhídrido sulfuroso tiene una mayor difusibilidad, es el anhídrido sulfuroso el que va a ser arrastrado por el otro gas, y el que va a alcanzar, por lo tanto, en primer lugar la composición a endurecer, mientras que el gas de menor difusibilidad hará un papel de impulsor.

Se ve inmediatamente que se puede, ventajosamente, hacer variar la presión del anhídrido sulfuroso, ya que en efecto si se mezcla este gas a baja presión con otro gas impulsor de menor difusibilidad distribuido a alta presión, la resultante de los dos será un gas a alta presión. Por ello, es posible introducir en el interior de un molde o de un macho anhídrido sulfuroso a alta presión (con la correspondiente reducción del tiempo de gaseado necesario), pero en cantidad menor que anteriormente (con la correspondiente eliminación del exceso de anhídrido sulfuroso y la desaparición de los olores fuertes después del gaseado).

En una primera variante de realización, el gas de menor difusibilidad en el que se diluye el anhídrido sulfuroso es, por ejemplo aire o gas carbónico, inerte frente a este anhídrido sulfuroso. En este caso, el agente de oxidación del anhídrido sulfuroso será un sólido o un líquido mezclado íntimamente con la composición antes del gaseado.

En una segunda variante de realización, el gas de

5 difusibilidad menor en el que se diluye el anhídrido sulfuroso es, por ejemplo el oxígeno, protóxido de nitrógeno o aire ozonizado, el agente de oxidación del anhídrido sulfuroso. El agente de oxidación puede encontrarse también en mezcla con un gas portador, tal como aire o gas carbónico, inerte per se frente al anhídrido sulfuroso.

10 Como el anhídrido sulfuroso es un gas fácilmente licuable a 20°C a una presión de 3 bares, es en esta forma líquida en la que se emplea industrialmente, y para ello se conserva en bombonas de vidrio o en recipientes. A partir de este hecho técnico, se han ideado dos variantes de realización de la mezcla gaseosa.

15 En su primera variante, la mezcla gaseosa se efectúa por vaporización del anhídrido sulfuroso en el interior de la corriente de gas de menor difusibilidad. En este caso, no hay que efectuar transformación en lo que se refiere al estado físico del anhídrido sulfuroso, que conserva su forma líquida de almacenamiento hasta su mezclado con el segundo gas de dilución.

20 En su segunda variante, la mezcla gaseosa se prepara por puesta en contacto del anhídrido sulfuroso gaseoso y del gas de difusibilidad menor. El inconveniente de esta solución es que obliga a transformar el anhídrido sulfuroso líquido en anhídrido sulfuroso gaseoso, antes del lugar de
25 puesta en contacto con el gas de dilución cuya difusibili-

dad es menor que la del anhídrido sulfuroso. Esta variante se reservará más particularmente a las instalaciones que comprenden un punto central de gasificación y múltiples puntos de endurecimiento.

5 Según una aplicación preferible, se diluye el anhídrido sulfuroso en el interior de una corriente de gas de difusibilidad menor, en la proporción de una parte de anhídrido sulfuroso por dos a veinte partes del otro gas, y preferiblemente en proporción del orden de una por diez partes. Gracias a esta forma de aplicación, la cantidad de anhídrido sulfuroso se reduce en proporciones muy considerables, y por ello se observa que el olor de los machos es muy pequeño cuando se controla inmediatamente después del gaseado, y que es nulo después de un tiempo de uno a dos minutos.

10

15

En otra variante de puesta en práctica particularmente ventajosa, se calienta el gas de difusibilidad menor antes de mezclarlo con el anhídrido sulfuroso. Según esta técnica, es posible por ejemplo realizar la mezcla e introducir en la composición a endurecer poniendo en contacto el anhídrido sulfuroso líquido o gaseoso con un gas inerte precalentado, tal como aire o gas carbónico.

20

En una variante de realización más sofisticada, la mezcla de gas de menor difusibilidad y anhídrido sulfuroso se calienta para favorecer la dilución del anhídrido sulfu-

25

5 roso. En este caso, el anhídrido sulfuroso líquido y el gas impulsor se introducen en un calentador que permite la vaporización inmediata del anhídrido sulfuroso en las superficies calientes y el aumento de su presión hasta un valor suficiente para que se mezcle con el gas impulsor a una temperatura inferior al valor de 157°C , que es la temperatura crítica del anhídrido sulfuroso.

10 En otra variante preferible, la mezcla gaseosa de anhídrido sulfuroso y gas de dilución se introduce en la composición a endurecer a una presión comprendida entre 1,5 y 5,5 bares, y preferiblemente del orden de 4 a 5 bares.

15 La presente invención tiene también por objeto proporcionar un aparato para el mezclado de al menos dos gases, particularmente para la dilución de anhídrido sulfuroso y más precisamente para la vaporización de anhídrido sulfuroso líquido en una corriente de gas de difusibilidad menor, permitiendo dicho aparato la puesta en práctica del procedimiento cuyas principales características se han descrito antes, aparato que se caracteriza porque comprende un
20 recipiente provisto de un cuerpo de calentamiento, recipiente que está dotado, aguas arriba de cuerpo de calentamiento, de una entrada de anhídrido sulfuroso y una entrada de gas de dilución, y, aguas abajo del cuerpo de calentamiento,
25 de una salida de la mezcla gaseosa. Esta construcción per-

mite suprimir el generador de calor que haría falta interponer, antes del contacto con el gas impulsor, si se emplease anhídrido sulfuroso gaseoso a alta presión.

5 En una primera variante de construcción el aparato está lleno de cuerpos cambiadores de material conductor, de los que al menos algunos están situados en contacto con el cuerpo de calentamiento para asegurar una perfecta dispersión calorífica. Estos miembros cambiadores tienen un triple efecto: en primer lugar, permiten dispersar mejor el calor del cuerpo de calentamiento en el conjunto del volumen del mezclador; en segundo lugar permiten intensificar la 10 mezcla de los dos gases, y, por dilución instantánea del anhídrido sulfuroso, evitan cualquier sobrecalentamiento del mismo, y en tercer lugar constituyen acumuladores de calor que harán que en la manipulación siguiente haya aún suficiente calor en el interior del mezclador aunque el cuerpo de calentamiento se haya enfriado inadvertidamente o por algún regulador. 15

20 Ventajosamente el aparato lleva al menos un dispositivo de control de la temperatura que permite controlar la temperatura del cuerpo de calentamiento y/o de los cuerpos cambiadores y/o de la mezcla gaseosa obtenida; el aparato se presenta en forma de un cilindro de eje vertical, de poco volumen, provisto en su parte superior de dos entradas, reservadas cada una de ellas a uno de los productos a 25

mezclar, y en su parte inferior de una salida para la mezcla gaseosa. La construcción de un aparato de pequeñas dimensiones tiene dos ventajas evidentes. En primer lugar, se evitan las inercias, y además se limitan los grandes volúmenes amontonados.

En otra variante de realización, el aparato está provisto de un fondo perforado que permite la retención de los cuerpos cambiadores, dejando libres el volumen ocupado por estos últimos los orificios de entrada de anhídrido sulfuroso y del gas de dilución, así como el orificio de salida de la mezcla gaseosa.

Para comprender mejor el objeto de la presente invención, se describirá a continuación, a modo de ejemplo puramente ilustrativo y no limitativo, una forma particular de realización, haciendo referencia al dibujo anexo, en el que:

- La figura 1 es una vista en planta de un aparato para el mezclado de los dos gases según la invención.

- la figura 2 representa una vista de perfil, según la flecha II del aparato de la figura 1, aparato cuya pared lateral se supone transparente para una mejor comprensión del dibujo.

Se han efectuado ensayos realizados con la misma caja o molde de machos de 5300 gramos que la empleada anteriormente, en el momento de control de los tiempos de difu-

sión en función de diversos valores de la presión de gaseado con anhídrido sulfuroso puro, con mezclas de anhídrido sulfuroso y gas carbónico, y con mezclas de anhídrido sulfuroso y aire comprimido.

5

Para mezclas compuestas de una parte de anhídrido sulfuroso y diez partes de gas de dilución, se han hecho variar las presiones de gaseado y se han obtenido los tiempos de difusión siguientes:

10

Mezcla Aire + SO ₂	Presión de gaseado	Tiempo de difusión
	0,5 bar	14 segundos de gaseado
1 bar	4 " " "	
2 bares	0,9 " " "	
3 bares	0,5 " " "	
4 bares	0,4 " " "	
5,5 bares	0,3 " " "	

15

20

25

23029

Mezcla CO ₂ + SO ₂	Presión de gaseado	Tiempo de difusión		
	0,5 bar	24	segundos	de gaseado
1 bar	7	"	"	"
2 bares	1,5	"	"	"
3 bares	0,9	"	"	"
4 bares	0,7	"	"	"
5,5 bares	0,5	"	"	"

Se observa que los tiempos de gaseado son sensiblemente más cortos para la mezcla compuesta de una parte de SO₂ por diez partes de aire comprimido que para la mezcla compuesta de SO₂ y CO₂ en las mismas proporciones de una por diez partes. Es sabido además que el valor de la difusibilidad del gas carbónico es cinco veces menor que la del anhídrido sulfuroso, y que el valor de la difusibilidad del aire es 32 veces menor que la del anhídrido sulfuroso.

Por lo tanto, es muy probable que el mecanismo de reacción se desarrolle del modo siguiente.

Es sabido que en una mezcla de gases que tienen difusibilidades diferentes los dos gases tienden a separarse a medida que la mezcla se desplaza, circulando delante el gas de gran difusibilidad, y circulando detrás el gas de menor difusibilidad, para, finalmente, servir de impulsor

al primer gas.

Se comprende fácilmente que cuanto más próximos son los valores de difusibilidad, más íntima es la mezcla; y, al contrario, cuanto más alejados están los valores de difusibilidad más fácil es la separación de los dos gases. Por lo tanto, la concentración del gas de mayor difusibilidad en la fracción de la mezcla más rápida es tanto mayor cuanto menor es la difusibilidad del otro gas. Esta característica esta comprobada en el caso de la mezcla de SO_2 + + aire comprimido, mientras que es netamente menos clara en el caso de la mezcla de SO_2 + CO_2 .

Dicho de otro modo, en el caso de la mezcla de SO_2 + aire, la fracción más rápida de la mezcla gaseosa que penetra en la composición a endurecer es prácticamente anhídrido sulfuroso puro, por ello se necesita un tiempo de gaseado sensiblemente inferior al tiempo útil para una mezcla SO_2 + CO_2 de igual proporción volumétrica, cuya fracción más rápida contendrá un tanto por ciento no despreciable de gas carbónica que no tendrá efecto en la reacción de formación de ácido sulfúrico en el seno de la composición.

Para poner en práctica la invención, es por tanto ventajoso emplear, como gas impulsor del anhídrido sulfuroso, un gas que tenga la menor difusibilidad posible. A este respecto, el aire es más interesante que el gas carbónico. A pesar de ello, el empleo del gas carbónico muestra

en otro aspecto una ventaja no despreciable con respecto al del aire comprimido, en el sentido de que la mezcla $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ es menos endotérmica que la mezcla $\text{SO}_2 + \text{aire}$, y, como consecuencia, la realización de la mezcla gaseosa de $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ se logra calentando menos que para mezclar anhídrido sulfuroso y aire.

Pueden emplearse otros gases inertes para impulsar al anhídrido sulfuroso, como por ejemplo nitrógeno comprimido.

Igualmente es posible emplear, como gas impulsor, un gas que sea el agente de oxidación del anhídrido sulfuroso, o que contenga este agente de oxidación. En particular, es fácil emplear con tal objeto protóxido de nitrógeno, cuya difusibilidad es 4,5 veces menor que la del anhídrido sulfuroso, o mejor aún oxígeno o aire ozonizado, cuyo valor de difusibilidad es igual al del aire. El último gas oxidante citado se obtiene empalmando un generador de ozono sobre una canalización de aire comprimido; con respecto al oxígeno, el aire ozonizado así distribuido tendrá como ventaja el ser mucho más reactivo por la presencia del ozono.

Haciendo referencia de nuevo a las tablas que dan los valores de tiempos de gaseado en función de la presión empleada, se confirma la necesidad de un tiempo muy pequeño cuando la presión de gaseado es elevada. Una vez más, es po

sible dar una explicación a este fenómeno: durante el gaseado a alta presión con una mezcla de $\text{SO}_2 + \text{CO}_2$ o una mezcla de $\text{SO}_2 + \text{aire}$, el anhídrido sulfuroso en pequeña cantidad llega primero a la composición a endurecer, e, impulsado por la presión de gas carbónico o aire, expulsa más fácilmente las bolsas de aire ocluido.

Es evidente, en efecto, que si la presión de la mezcla gaseosa introducida en la composición es pequeña, la contrapresión en las bolsas es superior a la presión de anhídrido sulfuroso, y no hay por lo tanto desplazamiento de estas bolsas. Por el contrario, si la presión de anhídrido sulfuroso es superior a la del aire contenido en las bolsas, el anhídrido sulfuroso, por su gran difusibilidad, tiene tendencia a desplazar a las bolsas de aire (de igual modo, en el caso de líquidos, que el agua desplaza al aceite) hasta los pocos filtros que se han dejado por seguridad para permitir la salida del fluido de gaseado. La rapidez con la que el anhídrido sulfuroso se desplaza entre los granulos de la carga a endurecer hace que, de modo sistemático y regular, las bolsas de aire se expulsan hacia la salida por la acción del anhídrido sulfuroso, sin que sea necesario para hacerlo colocar otro filtro, cuyo inconveniente sería crear caminos preferentes para el gaseado.

Es decir, a diferencia de las técnicas anteriores a baja presión que, por empleo de una multiplicidad de fil-

5 tros, hacen una especie de lavado, por la permeabilidad, de la carga a endurecer, desde una entrada colocada a un lado del molde, hasta múltiples salidas situadas al otro lado de este molde, el procedimiento según la invención preconiza el trabajar a alta presión porque se favorece la dispersión del anhídrido sulfuroso, incluso en las zonas en las que hay contrapresiones causadas por el aire ocluido. Los pocos filtros que constituyen los raros orificios de salida del molde o del macho asegurarán la circulación de anhídrido sulfuroso a través de toda la masa a endurecer, y por lo tanto garantizarán un gaseado en todos los puntos de esta masa.

15 En toda la descripción que antecede, se ha dicho que la característica de la invención consistía en asociar uno de los principales agentes de la reacción de endurecimiento, el anhídrido sulfuroso, con un gas de dilución cuya propiedad esencial es tener una menor difusibilidad, de modo que actúe como elemento impulsor para enviar el anhídrido sulfuroso a presión a los entrantes en que se encuentran las bolsas de gas ocluido. La asociación de los dos gases tiene esencialmente su originalidad en que la característica de gran difusibilidad del anhídrido sulfuroso se explota con fines precisos: el SO_2 distribuido a baja o alta presión y diluido en otro gas, distribuido en lo que a éste se refiere preferiblemente a alta presión, se concentra en la fracción más rápida de la mezcla introducida en

la composición a endurecer, y es impulsado a la vez sobre el agente de oxidación y sobre las bolsas de aire ocluido, lo que favorece en primer lugar la reacción de oxidación a ácido sulfúrico, y en segundo lugar el arrastre de las bolsas de aire hacia la salida.

Es oportuno diferenciar ahora fundamentalmente esta técnica del procedimiento ASHLAND según el cual el agente reactivo, a saber, una amina cuya difusibilidad es muy baja, es transportado por un gas, en general gas carbónico, que se difunde mejor que la amina y que permite realizar un aerosol.

En esta técnica ASHLAND, el gas carbónico tiene mejor difusibilidad que el agente de reacción de endurecimiento, y tiene por lo tanto exclusivamente un papel de portador de la amina, lo que se opone fundamentalmente al papel de impulsor que cumple el gas de dilución empleado por la presente invención.

Son concebibles diversos procedimientos para realizar la mezcla de anhídrido sulfuroso y gas de dilución.

Es posible, por ejemplo, poner en contacto el gas de dilución y el anhídrido sulfuroso en forma gaseosa, siendo la condición a respetar en este caso que los dos gases estén sensiblemente a la misma presión, para evitar que haya contrapresión a la salida de la canalización de distribución del gas distribuido a la menor presión, lo que se con

prende que perjudicaría la formación de la mezcla.

En cualquier caso, el empleo de anhídrido sulfuroso gaseoso a alta presión exige un recalentamiento importante de los recipientes, ya que, en el momento de la expansión del gas, hay una endotermia muy intensa; ahora bien, este recalentamiento es peligroso, y, en lo posible, este procedimiento se debe evitar.

Como el anhídrido sulfuroso se emplea industrialmente en estado líquido, es evidente que lo ventajoso es emplearlo en esta forma hasta el momento de la mezcla con el gas de dilución, porque de este modo se ahorra un aparato de vaporización del anhídrido líquido a anhídrido gaseoso, así como un generador de calor.

Haciendo referencia a los dibujos, se representa por 1 en conjunto un aparato que permite la vaporización del anhídrido sulfuroso líquido en una corriente de gas de difusibilidad menor. Este aparato se presenta en forma de un cilindro 2 de eje vertical, de pequeño volumen, provisto en su parte superior de dos tubos, 3 y 4 respectivamente, que atraviesan la pared lateral del cilindro y desembocan en el interior del cilindro por los orificios 5 y 6 respectivamente.

El tubo 6 está conectado al recipiente de anhídrido sulfuroso líquido. Es de diámetro más pequeño que el tubo 4 conectado al gas de dilución tal como aire, gas carbó-

nico, oxígeno, aire ozonizado o protóxido de nitrógeno, o cualquier otro gas oxidante.

5

Ventajosamente, el tubo 3 presenta además múltiples orificios 5 en su parte situada dentro del cilindro 2, con el fin de favorecer la circulación del anhídrido sulfuroso.

10

En el interior del cilindro 2 hay dispuestos varios cuerpos de calentamiento, por ejemplo resistencias eléctricas 7 controladas por un termostato.

Sabiendo que el anhídrido sulfuroso tiene una temperatura crítica de 157°C , es primordial evitar cualquier sobrecalentamiento local que pueda provocar una descomposición de este gas, lo que implicaría una baja fiabilidad del procedimiento.

15

Para paliar este inconveniente eventual, es conveniente llenar el cilindro 2 de cuerpos cambiadores, tales como anillos Raschig, bolas 8, sillas, por ejemplo, preferiblemente de material conductor tal como acero, cobre, acero inoxidable, o aleación monel de cobre y níquel.

20

Las múltiples ventajas de estos cuerpos cambiadores de calor, de los que al menos algunos están colocados en contacto con resistencias eléctricas 7 de modo que se asegure una perfecta dispersión calorífica, ya se han espuesto.

25

Además de ello, es evidente que la asociación de

múltiples bolas 8 en el interior del cilindro 2 crea una sucesión de obstáculos que hacen que el anhídrido sulfuroso, que se ha vaporizado en contacto con las superficies calientes 7, y el gas de dilución, tengan que recorrer un camino particularmente accidentado desde los orificios de entrada 5 y 6 hasta el orificio 9 de salida común. Tal camino accidentado favorece la mezcla de los dos gases y regulariza su temperatura, ya que en la práctica todas las partes sólidas interiores del cilindro, es decir las bolas 8, están a su vez a la misma temperatura.

El aparato 1 se completa con un fondo enrejado o una chapa perforada 10 que permite la retención de los cuerpos cambiadores 8, que se extienden en toda la altura del cilindro hasta la línea esquematizada por el trazo mixto 11 colocado inmediatamente debajo de los orificios de entrada 5 y 6. No hay pues ningún riesgo de que una bola 8 obture la canalización 3.

Se ha previsto igualmente un termostato 12 para controlar la temperatura de los cuerpos cambiadores 8, así como un termostato 13 para el control de la temperatura de la mezcla gaseosa efectuada. Las canalizaciones de entrada 3 para el SO_2 y 4 para el gas de dilución están dispuestas preferiblemente tangencialmente al cilindro 2, de modo que los flúidos sean obligados a moverse en hélice, y que se produzcan turbulencias que favorecen el mezclado.

5 / El aparato representado en las figuras 1 y 2 ha permitido la incorporación directa de SO_2 líquido en el interior de una corriente de aire, gracias a las resistencias incorporadas 7 y a los cuerpos cambiadores 8, y ello sin escarchado y sin calentamiento particular aguas arriba del aparato 1. En esta primera construcción, puede observarse que los flúidos a mezclar deben distribuirse, naturalmente, a presiones sensiblemente equivalentes, ya que las corrientes que salen de los orificios de entrada 5 y 6 se contraponen más o menos.

10 Como variante de la construcción, y para permitir esta vez una mezcla de SO_2 líquido a baja presión (1 bar por ejemplo) y una corriente de gas de dilución a alta presión (4 bares por ejemplo), siendo la mezcla resultante necesariamente un gas cuya presión será sensiblemente superior a 4 bares, se ha empleado un estrechamiento venturi 14 (figura 3) que sustituye en la parte superior del cilindro 2 a las canalizaciones 3 y 4.

15 En este venturi, se envía SO_2 a baja presión al centro 15 de la instalación, mientras que en la periferia 16 se introduce el gas de dilución a alta presión. El SO_2 es arrastrado por la corriente de dilución sin que haya contrapresión en la tubería 15-3. Por el contrario, se produce una aspiración de SO_2 por el gas de dilución, porque, 20
25 al llegar los dos flúidos en el mismo sentido, la corrien-

te 17 de fluido que tiene la presión más alta tiene tendencia a aspirar el fluido 18 aportado a baja presión.

La ventaja de esta variante de construcción es que evita un eventual recalentamiento de los recipientes de anhídrido sulfuroso líquido en invierno, es decir en un período en el que no es seguro que la distribución del anhídrido sulfuroso se obtenga a presiones elevadas del orden de 4 bares.

Las experiencias han permitido comprobar que la llegada simultánea de aire comprimido a mayor volumen que el anhídrido sulfuroso permite una mezcla íntima e instantánea de los dos gases en el momento de la vaporización del anhídrido sulfuroso sobre los cuerpos de calentamiento 7.

Se ha comprobado que, gracias al control fácil de la presión del aire comprimido, se puede desde ahora gasear la composición a endurecer en condiciones rigurosas y siempre reproducibles, lo que permite obtener con toda seguridad tiempos de gaseado mínimos con una difusión completa del anhídrido sulfuroso en toda la masa a endurecer, y prácticamente sin exceso de este anhídrido.

Por otro lado, se ha comprobado una mejora muy neta del rendimiento de la reacción de oxidación entre el anhídrido sulfuroso y el agente apto para transformarlo en el seno de la composición en ácido sulfúrico. Esta mejora se debe probablemente al hecho de que el aparato 1 suministra

una mezcla gaseosa calentada, que hace que la reacción del anhídrido sulfuroso con el agente de oxidación se favorezca con relación a la misma reacción hecha con anhídrido a temperatura ambiente.

5 De este modo hay, por lo tanto, una primera economía de agente de oxidación.

Además, el hecho de emplear un gas a alta presión crea, a través de la masa, a endurecer, ondas de choque que mejoran el rendimiento de la reacción entre el anhídrido sulfuroso y el agente de oxidación. En particular, el anhídrido tendrá mayor agresividad para el agente de oxidación que envuelve cada gránulo de la masa a endurecer.

10

Por esta hipótesis, se ha llegado en la invención a adoptar ventajosamente un sistema pulsante para aumentar y reducir la presión en el interior del molde o del macho. Gracias a estos impulsos se aumenta la frecuencia de las ondas de choque por un lado, y por otro lado, como consecuencia, se evitan sobrepresiones en el interior del molde o del macho, siempre nefastas para el equipo.

15

En efecto, en cuanto se detiene la presión de entrada de la mezcla gaseosa obtenida en el aparato 1, se produce un escape por los pocos filtros previstos sobre el molde o el macho, y por lo tanto la presión desciende enseguida. Por otro lado, la tapa del molde o del macho a gasear está sostenida por un tornillo neumático, cuyo aire

20

25

5 tiene progresivamente tendencia a perder presión cuando se produce una sobrepresión, y por lo tanto se pierde estanqueidad al nivel de la tapa del molde o el macho. Es sabido sin embargo que esta acción de relajación del fluido del tornillo se hace bastante lentamente, ya que el aire no es compresible más que con una cierta inercia. Como consecuencia, la puesta a presión del interior del molde o del macho por modulación, enviando pulsaciones, permite obtener en el seno de la masa a endurecer una presión más alta a 10 una frecuencia dada, siempre que el tornillo no las absorba y no relaje su presión sobre la tapa de la caja.

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Un procedimiento de endurecimiento de una
composición, destinada particularmente a la fabricación de
moldes y de machos de fundición, así como a la fabricación
de productos refractarios, productos abrasivos o materiales
de construcción, composición que comprende al menos una car-
10 ga granular y al menos una resina de endurecedor ácido para
aglomerar los granulos de la carga, procedimiento que com-
prende las etapas conocidas del gaseado de la composición
por anhídrido sulfuroso y la introducción en la composición,
antes que dicho gaseado o al mismo tiempo que él, de un
15 agente de oxidación del anhídrido sulfuroso, caracterizado
por insuflar anhídrido sulfuroso en dilución en otro gas de
difusibilidad inferior.

20 2ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el gas de menor difusibilidad en el
que se diluye el anhídrido sulfuroso es, tal como el aire
o el gas carbónico, inerte frente a este anhídrido sulfu-
roso.

25 3ª.- Un procedimiento según la reivindicación 1ª,
caracterizado porque el gas de menor difusibilidad en el que
se diluye el anhídrido sulfuroso es, tal como oxígeno, pro-

tóxico de nitrógeno o aire ozonizado, el agente de oxidación de SO_2 , o como variante contiene este agente.

5 4ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por realizar la mezcla gaseosa por vaporización del anhídrido sulfuroso en el interior de una corriente de gas de menor difusibilidad.

10 5ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado por efectuar la mezcla gaseosa por puesta en contacto del anhídrido sulfuroso gaseoso y el gas de difusibilidad menor.

15 6ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado por diluir el anhídrido sulfuroso en el interior de la corriente de gas de difusibilidad inferior en la proporción de una parte de anhídrido sulfuroso por dos a veinte partes del otro gas, y preferiblemente en la proporción del orden de una por diez partes.

20 7ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por calentar el gas de menor difusibilidad antes de mezclarlo con el anhídrido sulfuroso.

25 8ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado por calentar la mezcla del gas de menor difusibilidad y anhídrido sulfuroso para favorecer la dilución de este último.

9ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 8ª, caracterizado porque la mezcla gaseosa de anhídrido sulfuroso y gas de dilución se introduce en la composición a endurecer a una presión comprendida entre 1,5 y 5,5 bares, y preferiblemente del orden de 4 a 5 bares.

10ª.- Un aparato para el mezclado de al menos dos gases, particularmente para la dilución de anhídrido sulfuroso, y más precisamente para la vaporización de anhídrido sulfuroso líquido en una corriente de gas de menor difusibilidad, aparato que permite la puesta en práctica del procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque comprende un recipiente equipado de un cuerpo de calentamiento, estando dicho recipiente provisto, aguas arriba del cuerpo de calentamiento, de una entrada de anhídrido sulfuroso y una entrada de gas de dilución, y, aguas abajo del cuerpo de calentamiento, de una salida para la mezcla gaseosa.

11ª.- Un aparato según la reivindicación 10ª, caracterizado porque está lleno de cuerpos cambiadores de material conductor, de los que algunos al menos están situados en contacto con el cuerpo de calentamiento para asegurar una perfecta dispersión calorífica.

12ª.- Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 10ª y 11ª, caracterizado porque comprende al me-

nos un dispositivo de control de temperatura que permite controlar la temperatura del cuerpo de calentamiento y/o de los cuerpos cambiadores, y/o de la mezcla gaseosa obtenida.

5

13ª.- Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 12ª, caracterizado porque se presenta en forma de un cilindro de eje vertical, de pequeño volumen, equipado en su parte superior con al menos dos entradas, reservadas cada una de ellas a uno de los productos a mezclar, y en su parte inferior con una salida para la mezcla gaseosa.

10

15

14ª.- Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 11ª a 13ª, caracterizado porque está equipado de un fondo perforado que permite la retención de los cuerpos cambiadores, dejando libres el volumen ocupado por estos últimos los orificios de entrada del anhídrido sulfuroso y del gas de dilución, así como el orificio de salida de la mezcla gaseosa.

20

15ª.- Un aparato según cualquiera de las reivindicaciones 10ª a 14ª, caracterizado porque comprende un estrechamiento Venturi que distribuye por su parte central uno de los flúidos a mezclar y por su parte periférica el otro flúido a mezclar.

25

16ª.- Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque la mezcla de

anhídrido sulfuroso y gas de dilución se insufla por pulsaciones en el interior del molde o macho.

5 17ª.- Un procedimiento de endurecimiento de una composición y un aparato para la realización de dicho procedimiento.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y cuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13. MAR 1939

P.A.

Alberto de Eizaburu
Por Poderes

23029
JAR.

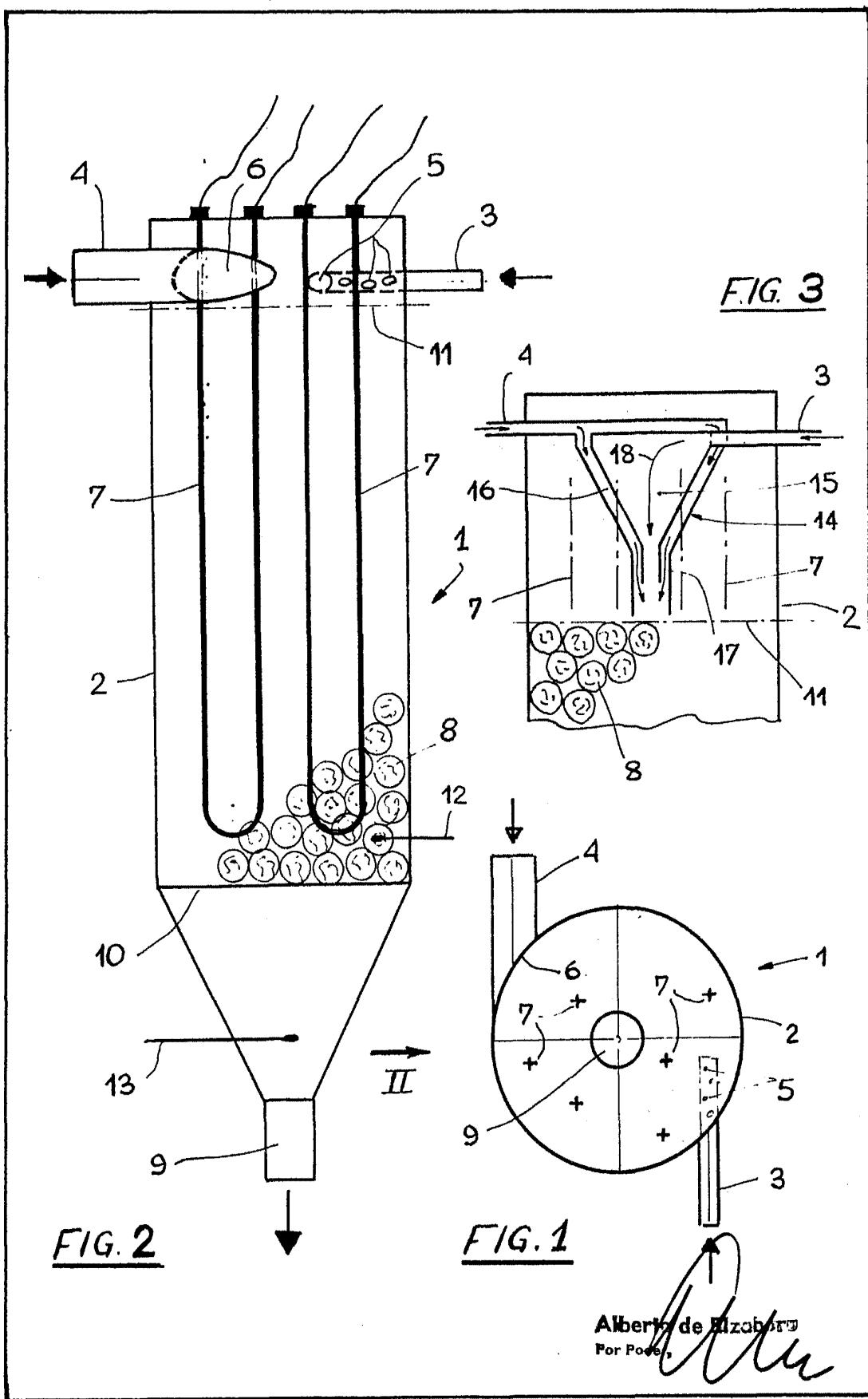


FIG. 2

FIG. 1

FIG. 3

Alberto de Bizobert
 For Paces

