

257515



PATENTE DE INVENCION
=====

B 827
=====

257515

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de preparación de halogenuras metálicas".

=====

Solicitante: PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et Electro-
metallurgiques, entidad francesa, domiciliada en:
23, Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

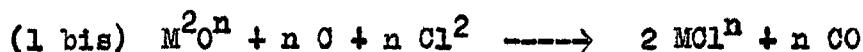
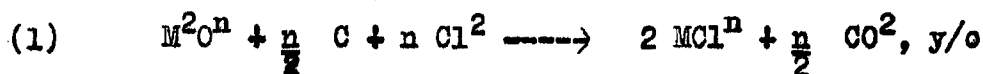
Se conoce, por una parte, preparar los cloruros metálicos o cuerpos análogos, tales como, entre otros y sin que esta enumeración pueda considerarse como limitativa, los cloruros de aluminio, de hierro, de silicio, 5. de manganeso, de calcio, de titanio, de circonio, de

257515



tantalio, de niobio, de berilio, etc., por acción del cloro gaseoso sobre una mezcla de un óxido de dicho metal o análogo y de carbono, llevado en caso de necesidad a la temperatura necesaria a la suelta y/o al desarrollo de dicha reacción de cloruración, tal como por

5. ejemplo representada por las ecuaciones siguientes:



10. donde M representa un metal de valencia n.

Se conoce, por otra parte, que el calentamiento de hidrocarburos, saturados o no, a temperatura más o menos elevada y generalmente superior a varias centenas de grados, provoca su descomposición. Es así, por ejemplo,

15. que por la destilación fraccionada térmica del metano, se obtienen directamente carbono e hidrógeno según la reacción endotérmica siguiente:



20. Sin embargo, al lado de tales reacciones de descomposición de los hidrocarburos en sus elementos, pueden producirse, en particular en el momento de la destilación fraccionada de hidrocarburos a mayor o menor cantidad de átomos de carbono, reacciones secundarias que conducen a la obtención de nuevos hidrocarburos.
- 25.

Se conoce muy bien, entre otros, preparar industrialmente el negro de carbono por destilación fraccionada térmica de hidrocarburos ligeros; éste, en forma pulverulenta, es entonces arrastrado por la corriente gaseosa

30. y recuperado por cualquier procedimiento conocido, tal

257515



como filtración sobre mangas o pasaje a través de ciclones, etc.

- Ahora bien, para que la reacción (1), dada más arriba, pueda desarrollarse cómoda, rápida y totalmente,
5. es necesario que una puesta en contacto, tan íntima como posible, está previamente efectuada entre el óxido y el carbono, sólidos. Ahora bien, al presente se utiliza para hacerlo, que la demandante sepa, todo medio mecánico conocido en sí, tal como trituración, mezcla amasadura,
10. aglomeración, etc, que presente, entre otros, el inconveniente de ser más o menos eficaz y de sólo producir una puesta en contacto más o menos efectiva entre el elemento oxidado y el reductor, los dos en estado sólido.

- El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de halogenuras metálicas, en la que el elemento reductor del óxido metálico tratado está producido a partir de hidrocarburos en forma gaseosa, conduciendo entonces a una puesta en contacto completamente íntima y sistemática de dicho óxido con el carbono reactivo, y evitando así los inconvenientes anteriormente señalados.
- 15.
- 20.

- El presente invento tiene igualmente por objeto un procedimiento de preparación de halogenuras metálicas, prácticamente autónomo térmicamente, en el cual, por una parte, la casi totalidad del hidrocarburo utilizado da carbono, íntimamente puesto en contacto con el óxido metálico tratado, según una reacción de descomposición térmica, tal como:
- 25.



21487
257515



y, por otra parte, la casi totalidad de los compuestos gaseosos, así formados, está llevada a su grado de oxidación superior.

- El presente invento tiene también por objeto
5. un procedimiento de preparación de halogenuras metálicas esencialmente puras y anhidras, que prácticamente no contienen, por otro lado, oxihalogenuras correspondientes.

El presente invento tiene además por objeto todo dispositivo para el empleo de dicho procedimiento.

10. Los otros objetos del presente invento se expondrán en el transcurso de los desarrollos siguientes.

- El procedimiento de preparación de halogenuras metálicas, objeto del presente invento, que resulta de las investigaciones del Señor Profesor René Antoine PARIS,
15. comprende la puesta en contacto, a temperatura elevada, de compuestos hidrocarbonados, en forma gaseosa con partículas de óxido metálico y el crujimiento térmico de dichos hidrocarburos, y la puesta en contacto, a temperatura elevada, de un halógeno, en forma gaseosa, con dichas
20. partículas y los productos obtenidos durante dicha destilación fraccionada.

- En efecto, la demandante ha establecido en primer lugar que, por crujimiento térmico de hidrocarburos, por una parte, al propio contacto de partículas sólidas de
25. óxido, entre otras aluminio, manganeso, vanadio, titanio, circonio, tantalio, niobio, berilio, etc., sin que esta lista pueda considerarse como limitativa, y por acción de un halógeno gaseoso, tal como el cloro, el bromo o el yodo, por otra parte, a temperatura suficiente para provocar
30. la suelta y/o entretener el desarrollo de la reacción de



257515

halogenación, se obtiene directamente una halogenura metálica o análoga. Todo pasa, en realidad, como si, en el caso de la destilación fraccionada de hidrocarburos saturados, entre otros, la reacción global siguiente se

5. produciere:



10. en las cuales "M" representa un metal de valencia "n" y "X" un halógeno, tal como el cloro, el bromo o el yodo; una y/u otra de estas dos reacciones se desarrollan con arreglo a la temperatura en la cual se realiza el procedimiento, objeto de la presente invención.

15. Sin embargo, hay motivo para colocarse durante esta reacción en tales condiciones que la cantidad de halógeno, entrando en contacto con una cantidad dada de carbono y de óxido metálico, sea prácticamente en exceso con relación a la cantidad de carbono teórica, definida

20. en la ecuación (3) y/o (3 bis).

La cantidad de hidrocarburos introducidos está calculada, para una masa de óxido dada, de tal manera que la cantidad total de átomos de carbono obtenidos por crujimiento térmico sea al menos igual, incluso superior,

25. a la requerida según las ecuaciones (3) y/o (3 bis). Dicha cantidad de átomos de carbono, conociendo el volumen y el análisis de los hidrocarburos tratados, es cómodamente mensurable, de manera instantánea, por ejemplo por dosifi-

30. cación entre otros, de la cantidad de átomos de hidrógeno contenido en los gases saliendo de la zona de destilación



fraccionada, deduciendo, si es necesario, el carbono libre que podría ser arrastrado por dichos gases.

Según una forma de realización preferencial del presente invento, se utilizan más particularmente hidro-

5. carburos alifáticos saturados que tienen al menos 4 átomos de carbono, tales como el metano entre otros; y esto con objeto de obtener especialmente, por crujimiento térmico por una parte, carbono reductor y, por otra parte hidrógeno. El empleo de tales hidrocarburos permite, en efecto,
10. evitar substancialmente la formación de hidrocarburos más ligeros; cosa que, por una parte, limitaría la formación de carbono reductor y, por otra parte, ensuciaría la mezcla gaseosa recuperada.

- La demandante ha establecido que el crujimiento
15. térmico de los hidrocarburos, con formación concomitante de carbono reductor, se obtiene, según la presente invención, por puesta en contacto directo de dichos hidrocarburos con el óxido tratado. El crujimiento térmico se realiza a temperatura suficientemente elevada para obtener
20. una velocidad y un rendimiento reaccionales, industriales casi cuantitativos; o sea, más particularmente, a una temperatura superior a 900° C. y, con preferencia, comprendida entre 1100-1200°C. aproximadamente y 1300-1400° C. aproximadamente.

25. Los hidrocarburos, normalmente gaseosos, según la presente invención, se introducen en el aparato de puesta en contacto con el óxido tratado, ya sean fríos, o con preferencia previamente calentados, aún ya llevados a una temperatura vecina de y ligeramente inferior a la en
30. que el crujimiento térmico de dichos hidrocarburos empieza



a producirse.

Dichos hidrocarburos se introducen en el aparato de puesta en contacto, ya sean puros, o, tal como se expone más lejos, mezclados a gases inertes y/o al

5. halógeno necesario a la reacción de halogenación.

Según un procedimiento operatorio particular, según la presente invención, se añade a los hidrocarburos un gas que contiene oxígeno y/o vapor de agua, de manera que se produzca la combustión de los hidrocarburos; sin

10. embargo, en este caso, la cantidad de oxígeno introducida, que es inferior a la requerida para la combustión total de los hidrocarburos, está calculada de tal manera que la cantidad de calorías suministradas por la reacción exotérmica de combustión corresponda, en parte o en tota-

15. lidad, a la necesaria a la reacción de la destilación fraccionada de los hidrocarburos.

Según un modo de aplicación no limitativo del invento, los hidrocarburos se crujen directamente al contacto del óxido tratado a una temperatura sensible-

20. mente correspondiente a la de la reacción de halogenación de dicho óxido, en presencia de carbono. Las dos fases de crujimiento térmico de los hidrocarburos y de halogenación del óxido en presencia de carbono pueden así efectuarse consecutivamente, aún simultáneamente, en un mismo aparato

25. por ejemplo; la zona de halogenación del óxido en presencia de carbono puede así, según la presente invención, seguir en parte o en totalidad ser común con la zona de crujimiento térmico de dichos hidrocarburos sobre el propio óxido, produciendo la puesta en contacto íntimo de carbono

30. con dicho óxido.



21 15 15

Los hidrocarburos gaseosos y/o de halógeno gaseoso pueden entonces ponerse en contacto con el óxido tratado, estando éste en forma ya sea de lecho fijo, de lecho movedizo o de lecho fluido.

5. Es así que, según la técnica llamada del lecho fijo, el óxido tratado, en forma de partículas, con preferencia de tamaño sensiblemente homogéneo, por ejemplo de algunos milímetros y, entre otros, inferior a 20 milímetros poco más o menos, y directamente colocados en una
10. cámara de reacción, cuyas paredes están provistas de materiales refractarios, inatacables por la halogenura producida y que no reaccionen, con preferencia, ni con el carbono ni con dicho halógeno a la temperatura en la que se obra. La masa de óxido se lleva entonces, por
15. calentamiento directo o indirecto, según técnicas conocidas en sí, a la temperatura necesaria para la obtención de la destilación fraccionada de hidrocarburos y/o de la reacción de halogenación, según la presente invención. Es así que, en el caso de ~~el~~ crujimiento térmico del
20. metano, la temperatura de la masa de producto oxidante puede ser, en la zona de destilación fraccionada por lo menos, de unos 900°C y más, y puede llegar incluso hasta 1200 y 1400° C. Estando la masa de óxido tratado así calentada a la temperatura deseada, se introducen entonces
25. los hidrocarburos por crujir y el halógeno, juntos o separadamente, dentro de la cámara de puesta en contacto. Las velocidades de introducción de esos gases son tales que, por una parte se obtiene un crujimiento térmico tan completo como posible de los hidrocarburos al contacto
30. del óxido tratado caliente, por otra parte la reacción de



257515

- halogenación de dicho óxido en presencia del carbono, así producido, se desarrolla con un rendimiento en halógeno elevado y en fin, se evita todo arrastre por los gases saliendo de dicha cámara, del carbono reductor obtenido
5. por crujimiento térmico. La cantidad de calorías necesarias es abastecida por todo calentamiento y/o cambio térmico, directo o indirecto, conocido en sí.
- Dadas las temperaturas generalmente bastante bajas de destilación o de sublimación de una cantidad
10. importante de halogenuras metálicas - temperaturas bien conocidas del hombre del arte -, la halogenura obtenida según el procedimiento objeto del presente invento, está frecuentemente mezclada a la corriente gaseosa que sale de la cámara de reacción. Se la recupera entonces directamente por pasaje de dichos gases en uno o en una serie
15. de condensadores, cuya o cuyas temperaturas están fijadas con arreglo a las constantes físicas de la halogenura y a los otros constituyentes de los gases recuperados a la salida de la cámara de reacción, permitiendo así aislar
20. dicha halogenura pura.
- Según además una forma de realización preferencial, aunque no limitativa, del presente invento, el presente procedimiento comprende las siguientes fases:
- cruzir los hidrocarburos, normalmente gaseosos,
25. por contacto con partículas de óxidos metálicos previamente calentadas a temperatura elevada, superior a 900° C. y, con preferencia, comprendida entre 1100-1200° C. aproximadamente y 1300-1400° C. aproximadamente, de manera que las partículas de los óxidos así tratadas estén íntima-
30. mente puestas en contacto con el carbono formado por



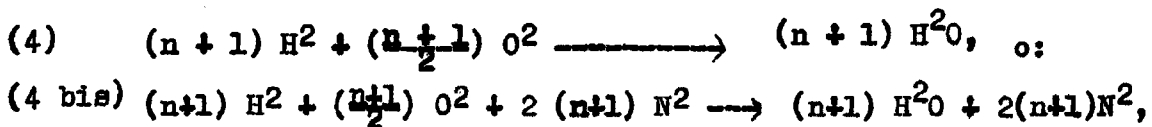
257515

destilación fraccionada;

- poner en contacto, a una temperatura inferior a 1300° C. aproximadamente y con preferencia inferior a 1100-1200° C. aproximadamente, un halógeno gaseoso, con
5. las partículas consistiendo esencialmente en óxido metálico y carbono, así obtenidas;

- quemar los gases que consisten esencialmente en hidrógeno, liberados en el transcurso de dicha reacción de destilación fraccionada por mezcla con un gas que contiene
10. oxígeno, al contacto de las partículas de óxido metálico por tratar, de manera que las calorías liberadas en el transcurso de esta reacción de combustión estén provistas a estas partículas que así se llevan a una temperatura superior a 900°C. cuando ellas están puestas en contacto con dichos hidrocarburos.

15. La demandante ha, en efecto, establecido en primer lugar que, por descomposición térmica, según la ecuación (2bis), de hidrocarburos normalmente gaseosos, comprendiendo más particularmente 4 átomos de carbono o menos, y con preferencia consistiendo esencialmente en metano, a temperatura
20. elevada, superior a 900° C. y, con preferencia, comprendida entre 1100-1200° C. y 1300-1400° C. al contacto de partículas sólidas de óxido metálico en puntos de fusión elevados, con preferencia de unos 1600° C. o superiores, luego por combustión de gases, entonces formados, en presencia de gas conteniendo
25. oxígeno, de aire con preferencia, según la ecuación:



las calorías liberadas en el transcurso de la reacción exotérmica de combustión según (4) o (4 bis) son suficientes para, por una parte, llevar dichas partículas sólidas

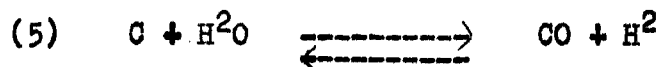


257515

- a la temperatura de descomposición térmica de dichos hidrocarburos, luego de halogenación, en presencia del carbono reductor así obtenido y, por otra parte, producir la reacción endotérmica de crujimiento térmico según
5. (2 bis), luego de halogenación, de manera que, en el transcurso de tal procedimiento técnicamente autónomo y equilibrado, por una parte, a partir de partículas de óxido metálicas frías, a temperatura ambiente se obtienen finalmente partículas, a una temperatura sensiblemente
 10. ordinaria o superior, de halogenura metálica y, por otra parte, a partir de hidrocarburos fríos, normalmente gaseosos a temperatura ambiente, y de halógeno frío, se obtienen finalmente gases más o menos calientes.
- Según tal forma de realización, la zona de crujimiento térmico de los hidrocarburos al contacto de las
15. partículas de óxido metálico, con formación concomitante de carbono, la zona de halogenación de dichas partículas y la zona de combustión de los gases, formados en el transcurso de dicho crujimiento térmico, son distintas. Además,
 20. ni los gases de combustión entonces obtenidos pueden penetrar en la zona de crujimiento térmico y/o de halogenación, ni los gases producidos por crujimiento térmico de los hidrocarburos pueden penetrar en la zona de halogenación, ni en fin los gases liberados en el transcurso
 25. de la halogenación pueden penetrar en la zona de crujimiento térmico y/o de combustión; esto, con objeto de evitar todo contacto, ya sea entre el vapor, formado por combustión del hidrógeno, y la halogenura, así producida, que no podría más que difícilmente ser entonces obtenida anhidra,
 30. o entre el hidrógeno, liberado por crujimiento térmico del



hidrocarburo y el halógeno que, dando un hidracido, arriesgaría entonces formar oxihalogenuras por reacción con el óxido metálico, o por último entre el carbono de crujimiento térmico y el vapor de agua, formado por combustión del hidrógeno que entonces reaccionarían según la ecuación:



provocando una pérdida de carbono.

10. Esto puede realizarse por puesta en contacto y crujimiento térmico de los hidrocarburos al contacto de las partículas de óxido metálico, por combustión en presencia de oxígeno de los gases liberados en el transcurso de esta reacción de descomposición térmica, al contacto de estas partículas, y por halogenación de las partículas impregnadas, íntimamente puestas en contacto y envueltas de carbono reductor, producido por dicho crujimiento térmico, estando dichas partículas entonces puestas en forma ya sea de lecho movedizo o de lecho fluido.
15. Según un modo de aplicación particular, pero no limitativo, de esta forma de realización, tal como representada esquemáticamente, por ejemplo en la figura 1, un lecho movedizo comprendiendo partículas de cualquier óxido metálico, se pone sucesivamente en contacto o contracorriente con tres corrientes gaseosas. En una zona intermedia de crujimiento térmico nº 2, partículas de óxido metálico, previamente calentadas, se introducen en 5 y se ponen en contacto con una corriente de hidrocarburo, él mismo introducido en 8, que se calienta y se destila a su contacto, dejando depositar carbono y liberando así gases,
- 20.
- 25.
- 30.



- 2575
- sacados en 9, consistiendo esencialmente en hidrógeno, según la ecuación (2 bis). En una zona inicial de combustión nº 1, este hidrógeno se introduce en 10, adicionado de un gas conteniendo oxígeno, inyectado en 11 y
5. quemado al propio contacto de partículas de óxido metálico introducidas en 4, según la ecuación (4) o (4 bis), calentando entonces las calorías liberadas por esta reacción de antemano estas partículas antes de entrar en dicha zona de destilación fraccionada según tal técnica, la
10. energía necesaria al calentamiento y a la destilación fraccionada de los hidrocarburos al contacto de las partículas de óxido metálico, es llevado en totalidad, o en mayor parte, por el calor sensible almacenado por estas partículas en el transcurso de la combustión, a su propio
15. contacto, de los gases producidos por descomposición térmica de estos hidrocarburos. En una zona ulterior de halogenación nº 3, estas partículas, impregnadas de carbono, a una temperatura al menos igual a la necesaria para su halogenación, se introducen en 6 y se ponen
20. entonces en contacto con el halógeno gaseoso, inyectado en 13. La halogenura metálica es entonces, ya sea trasegada en 7 en forma sólida, o arrastrada en forma gaseosa con los gases formados en el transcurso de esta fase de halogenación, recuperados en 15, y separados entonces de éstos
25. por cualquier procedimiento conocido en sí de condensación fraccionada entre otras; cuando la halogenura está en forma sólida, los gases producidos entonces se recuperan en 14. Estos gases calientes pueden eventualmente utilizarse
30. para calentar de antemano el halógeno, antes de su admisión en la zona de halogenación nº 3, así, por ejemplo,



por medio de un cambiante de temperatura nº 16, estando dichos gases y el halógeno respectivamente introducidos en 14 y 17 y trasegados en 18 y 13. Asimismo, los gases obtenidos en la zona de combustión nº 1, que se recogen en 12, pueden eventualmente utilizarse para calentar de antemano el hidrocarburo, antes de su admisión en la zona de crujimiento térmico nº 2; así, por ejemplo, por medio de un cambiante de temperatura nº 19, siendo dichos gases y el hidrocarburo respectivamente introducidos en 12 y 20 y trasegados en 21 y 8.

Las partículas así tratadas deben con preferencia, por una parte, ser previamente obtenidas en forma de granulados que no ofrezcan a los gases más que una pérdida de carga relativamente débil, más particularmente de tamaño inferior a 20 mm y, con preferencia, comprendida entre 2 y 10 mm y, por otra parte, ser suficientemente porosas y presentar una superficie específica bastante importante, así por ejemplo ser en forma de glóbulos soplados.

Según otros modos de aplicación, igualmente no limitativos, de esta forma de realización, en el transcurso de la cual se utilizan las técnicas conocidas en sí mismas del "lecho fluido" o de "fluidización", la zona de combustión, al contacto de partículas de óxido metálico frías, de los gases formados en el transcurso de la descomposición térmica de hidrocarburo, la zona de crujimiento térmico de este hidrocarburo al contacto de las partículas de óxido metálico, previamente calentadas, y la zona de halogenación de estas partículas impregnadas, íntimamente puestas en contacto y envueltas de carbono reductor, pro-



257515

ducido por destilación fraccionada se constituyen de tres ciclos trabajando en paralelo, tales como, por ejemplo, representados esquemáticamente en las figuras 2 y 3.

5. La figura 2 da un diagrama esquemático de marcha del procedimiento según la invención, según la técnica del lecho fluido.

La figura 3 da otro diagrama esquemático de marcha del procedimiento según el invento, según la técnica de fluidización total.

10. En estos dos diagramas, los elementos idénticos o correspondientes son designados por los mismos números.

15. En una zona intermedia de crujimiento térmico nº 32, partículas de óxido metálico, previamente calentadas, se introducen en 35 y se mantienen en estado de fluidización por medio de una corriente gaseosa, consistiendo esencialmente en un hidrocarburo, eventualmente diluido por un gas inerte, tal como hidrógeno por ejemplo, adicionado, si se presenta el caso, de vapor de agua, inyectado en 38; este hidrocarburo se cruje a su contacto, dejando depositar
20. carbono y liberando así gases, consistiendo esencialmente en hidrógeno, según la ecuación (2 bis). Los gases, saliendo de la zona de crujimiento térmico en 52, son filtrados de las partículas sólidas que ellos arrastran en suspensión, por pasaje en el separador del tipo ciclón 53; las partículas sólidas vuelven a ponerse en circuito en 54 y los
25. gases son trasegados en 39. En una zona inicial de combustión nº 31, estos gases son introducidos en 40 y el hidrógeno contenido es quemado, según la ecuación (4) o (4 bis), al propio contacto de partículas de óxido metálico,
30. introducidas en 34, por adjunción de un gas conteniendo



257515

- oxígeno inyectado en 41; según tal técnica, la energía necesaria al calentamiento y a el crujimiento térmico de los hidrocarburos es suministrada en totalidad, o en mayor parte, por el calor sensible almacenado por estas partículas en el transcurso de la combustión, a su propio contacto o de los gases producidos por descomposición térmica de estos hidrocarburos. Los gases saliendo de la zona de combustión en 55 son filtrados de las partículas sólidas que ellos arrastran en suspensión por pasaje en el separador del tipo ciclón nº 56; las partículas sólidas vuelven entonces a ponerse en circuito en 57, y los gases son trasegados en 42. En una zona ulterior de halogenación nº 33, estas partículas, impregnadas de carbono, a una temperatura al menos igual a la requerida para su halogenación. Se introducen en 36 y se ponen entonces en contacto con el halógeno gaseoso, inyectado en 43. La halogenura metálica es entonces, ya sea trasegada en 37 en forma sólida o arrastrada en forma gaseosa con los gases formados en el transcurso de esta fase de halogenación, recuperados en 45, y separados entonces de éstos por todo procedimiento conocido en sí de condensación fraccionada entre otras. Los gases producidos, saliendo en 58, son entonces filtrados de las partículas sólidas que ellos arrastran en suspensión, por pasaje en el separador del tipo ciclón nº 59; las partículas sólidas vuelven entonces a ponerse en circuito en 60 y los gases son trasegados en 44 (o en 45, así como ya se ha dicho anteriormente). Estos gases calientes pueden eventualmente utilizarse para calentar de antemano el halógeno antes de su admisión en la zona de halogenación nº 33; así, por ejemplo, por medio de un cambiante de tem-
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

257515



- peratura nº 46, estando dichos gases y el halógeno son respectivamente introducidos en 44 y 47 y trasegados en 48 y 43. Asimismo, los gases obtenidos en la zona de combustión, que están recogidos en 42, pueden eventualmente
5. utilizarse para calentar de antemano el hidrocarburo, antes de su admisión en la zona de crujimiento térmico 32; así, por ejemplo, por medio de un cambiante de temperatura nº 49, estando dichos gases y el hidrocarburo respectivamente introducidos en 42 y 50 y trasegados en 51 y 38.
10. En tales procedimientos operatorios, cambios térmicos, gas- materias sólidas, pueden eventualmente efectuarse indirectamente; así, por ejemplo, la zona de crujimiento térmico puede calentarse, además, exteriormente, por cambio térmico al contacto de los gases calientes que
15. salen de la cámara de combustión.
- La demandante ha además establecido que la reacción de halogenación puede tener una velocidad y/o un nivel de rendimiento aumentado por inyección de oxígeno, o de un gas conteniendo oxígeno, aire por ejemplo, en la
20. zona de halogenación. La cantidad de oxígeno así añadida es de algunos tantos por ciento en volumen de la de halógeno y, con preferencia, inferior al 20 %. En caso que se pone en contacto oxígeno al mismo tiempo que el halógeno, con las partículas de óxido metálico, impregnadas de carbono,
25. la cantidad de carbono, puesta en contacto con el óxido metálico, debe entonces ser al menos igual, por una parte, a la necesaria a la reducción del óxido tratado hasta el estado metálico y, por otra parte, a la quemada por el oxígeno en el transcurso de la fase de halogenación.
30. Los siguientes ejemplos, que en nada pueden con-



257515

siderarse como limitativos, tienen por único objeto ilustrar los diversos objetos del procedimiento según la presente invención.

1er Ejemplo.

5. Por el extremo superior de un horno, cuidadosamente calorifugado y equipado de una o de varias cámaras de reacción ligeramente inclinadas, guarnecidas interiormente de ladrillos refractarios a base de ya sea aluminio y silicio, o de óxido de berilio calcinado, y calentados exteriormente a una temperatura superior a 900° C y con preferencia comprendida entre 1100 y 1300° C, se introduce en continuo óxido de berilio puro y seco, en forma muy fina, impalpable de densidad aparente de 0,8 aproximadamente. Este óxido de berilio, así calentado a una temperatura superior a 900°C, desciende lentamente por gravedad sobre una placa porosa a través de la cual se inyecta, sobre toda la largura de la parte superior de la cámara de reacción, gas natural, previamente recalentado correctamente de composición siguiente:
20. - metano 92,6 % en peso
 - etano 6,5 % "
 - propano 0,7 % "
 - butano 0,2 % "
25. Este gas, mientras mantiene el óxido de berilio en suspensión, se crujen entonces al propio contacto de los granos de óxido de berilio, que impregna de carbono muy reactivo, asegurando así un contacto muy íntimo entre el óxido de berilio y dicho carbono.
30. Se introduce simultáneamente, a través de dicha placa porosa y en toda la largura de la parte inferior de



257515

la cámara de reacción a una temperatura de unos 900° C, cloro previamente recalentado correctamente. La corriente de cloro, mientras mantiene el polvo de óxido de berilio, impregnada de carbono reactivo, en suspensión, reacciona mientras produce entonces cloruro de berilio; tanto que, en la práctica, todo pasa tal como se ha definido en la fórmula global (3) o (3 bis).

Los gases, saliendo de la cámara de reacción, contienen el cloruro de berilio, producido según el procedimiento objeto de la presente invención, ya que la temperatura de dicha cámara es superior a la de la ebullición de BeCl_2 (480° C). Estos gases se dirigen entonces hacia un primer recuperador, cuya temperatura está mantenida entre 350 y 390° C. aproximadamente, en el cual el cloruro de berilio se recupera entonces, luego en un segundo recuperador, no calentado, en el cual se condensan las impurezas a base de cloruros tales como FeCl_3 , AlCl_3 y SiCl_4 . Los gases que salen entonces de este segundo condensador son cuidadosamente lavados dentro de los absorbidores adecuados.

2º Ejemplo.

En un aparato tal como el representado esquemáticamente en la Figura 3, se introduce en continuo, en la zona de combustión, dióxido de titanio (TiO_2), puro y seco, en forma pulverulenta.

Las partículas de óxido, mantenidas en suspensión en una corriente gaseosa, formada de los gases procedentes de la zona ulterior de crujimiento térmico y de aire, se calientan hasta una temperatura de unos 1600° C, aún más, por combustión casi total de dichos gases.



257515

Las partículas, así recalentadas, se introducen entonces en la zona de crujimiento térmico y son mantenidas en suspensión por una corriente gaseosa comprendiendo una mezcla de hidrocarburos de composición siguiente:

5. - metano 92,6 % en peso
 - etano 6,5 % "
 - propano 0,7 % "
 - butano 0,2 % "

Estos hidrocarburos eventualmente se diluyen

10. más o menos con un gas inerte, hidrógeno con preferencia, al cual se ha añadido, si necesario, un poco de vapor de agua. Los hidrocarburos se crujen entonces, a una temperatura superior a 1200° C, al propio contacto de las partículas de óxido que se impregnan íntimamente de carbono reductor. La cantidad de carbono, así puesta en contacto con el
15. óxido de titanio, es al menos igual, o aún superior, por una parte a la necesaria a su reducción hasta el estado metálico y, por otra parte, a la pérdida por combustión en la zona de halogenación, tal como se expone más lejos.

20. Las partículas que consisten esencialmente en óxido de titanio y en carbono reductor, a una temperatura comprendida entre 1000 y 1200° C, aproximadamente, se introducen entonces en la zona de halogenación, donde ellas están puestas en suspensión en una corriente gaseosa,
25. comprendiendo cloro y oxígeno, siendo la cantidad de oxígeno inferior al 20 % en volúmen de la de cloro.

- De la mezcla gaseosa saliendo de la zona de halogenación, se extrae, por condensación fraccionada, el tetracloruro de titanio sensiblemente puro, a una temperatura
30. inferior a 170° C. y, con preferencia, comprendida entre

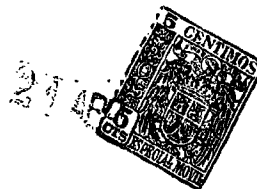


150 y 110^o C.

N O T A

257515

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica,
5. 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 este invento corresponde a las solicitudes de patentes presentadas en Francia con fecha
10. 23 de Abril de 1959 n^o 792.933 y 19 de Febrero de 1960 n^o 819.006, acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y por lo que se solicita patente de Invención por 20 años en España:
- "Procedimiento de preparación de halogenuras metálicas";
15. caracterizándose por lo siguiente:
- 1^a. - Procedimiento de preparación de halogenuras metálicas, por tratamiento a una temperatura elevada, de óxido metálico con un halógeno gaseoso, en presencia de carbono, que se caracteriza porque compuestos hidrocarb-
20. onados normalmente gaseosos son puestos en contacto a una temperatura superior a unos 900^o C. con partículas que consisten esencialmente en óxido metálico, y cruji-
radas, y porque un halógeno es puesto en contacto a una temperatura inferior a 1400^o C. con dichas partículas y los productos
25. obtenidos durante la destilación fraccionada.
- 2^a. - Procedimiento, según reivindicación 1^a, que se caracteriza porque dicho halógeno es del grupo que comprende el cloro, el bromo y el yodo.
- 3^a. - Procedimiento, según reivindicación 1^a,
30. que se caracteriza porque dicho óxido es del grupo de los



257515

metales que comprenden el magnesio, el anadio, el tantalio, el titanio, el aluminio, el circonio, el niobio o el berilio.

- 4^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
5. que se caracteriza porque dichos compuestos hidrocarbonados contienen como máximo 4 átomos de carbono y consisten, con preferencia, substancialmente en metano.
- 5^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
10. que se caracteriza porque un gas que contiene oxígeno se añade al compuesto hidrocarbonado.
- 6^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
que se caracteriza porque la reacción de halogenación se realiza a una temperatura del mismo orden que la de la reacción de crujimiento térmico.
- 7^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
15. que se caracteriza porque la reacción de halogenación se realiza a una temperatura inferior a la de la reacción de crujimiento térmico.
- 8^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
20. que se caracteriza porque la zona reaccional de halogenación del óxido, en presencia de carbono, sigue la zona de crujimiento térmico de dichos hidrocarburos.
- 9^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
25. que se caracteriza porque la zona reaccional de halogenación del óxido en presencia de carbono, es común a la zona de crujimiento térmico de dichos hidrocarburos.
- 10^a.- Procedimiento, según reivindicación 1^a,
30. que se caracteriza porque se crujen hidrocarburos normalmente gaseosos, por contacto con partículas de óxido metálico, cuyo punto de fusión es superior a unos 1600^o C,



257515

- previamente calentadas a una temperatura superior a 900° C y, con preferencia, comprendida entre 1100-1200° C aproximadamente y 1300-1400° C. aproximadamente; se pone en contacto, a una temperatura inferior a 1400° C. aproximadamente y, con preferencia, inferior a 110°-1200° C.
5. aproximadamente, un halógeno gaseoso del grupo comprendiendo el cloro, el bromo y el yodo, con las partículas que consisten esencialmente en óxido metálico y carbono, obtenido por destilación fraccionada y se quema el gas, comprendiendo hidrógeno, liberado en el transcurso de dicho
10. crujimiento térmico, por mezcla con un gas conteniendo oxígeno, al contacto de las partículas de óxido metálico por tratar.
- 11°.- Procedimiento, según reivindicación 10°,
15. que se caracteriza porque las tres fases de combustión, de crujimiento térmico y de halogenación son distintas y se realizan sucesivamente según la técnica del "lecho movedizo".
- 12°.- Procedimiento, según reivindicación 10°,
20. que se caracteriza porque las tres fases de combustión, de crujimiento térmico y de halogenación son distintas y se realizan sucesivamente según la técnica del "lecho fluido" o de "fluidización".
- 13°.-Procedimiento, según reivindicación 1°,
25. que se caracteriza porque se introduce oxígeno en el transcurso de la fase de halogenación, siendo la cantidad de oxígeno así puesta en reacción al menos igual al 20% en volumen de la de halógeno.
- 14°.- Procedimiento de preparación de halogenuras
30. metálicas; tal y como queda substancialmente descrito



257515

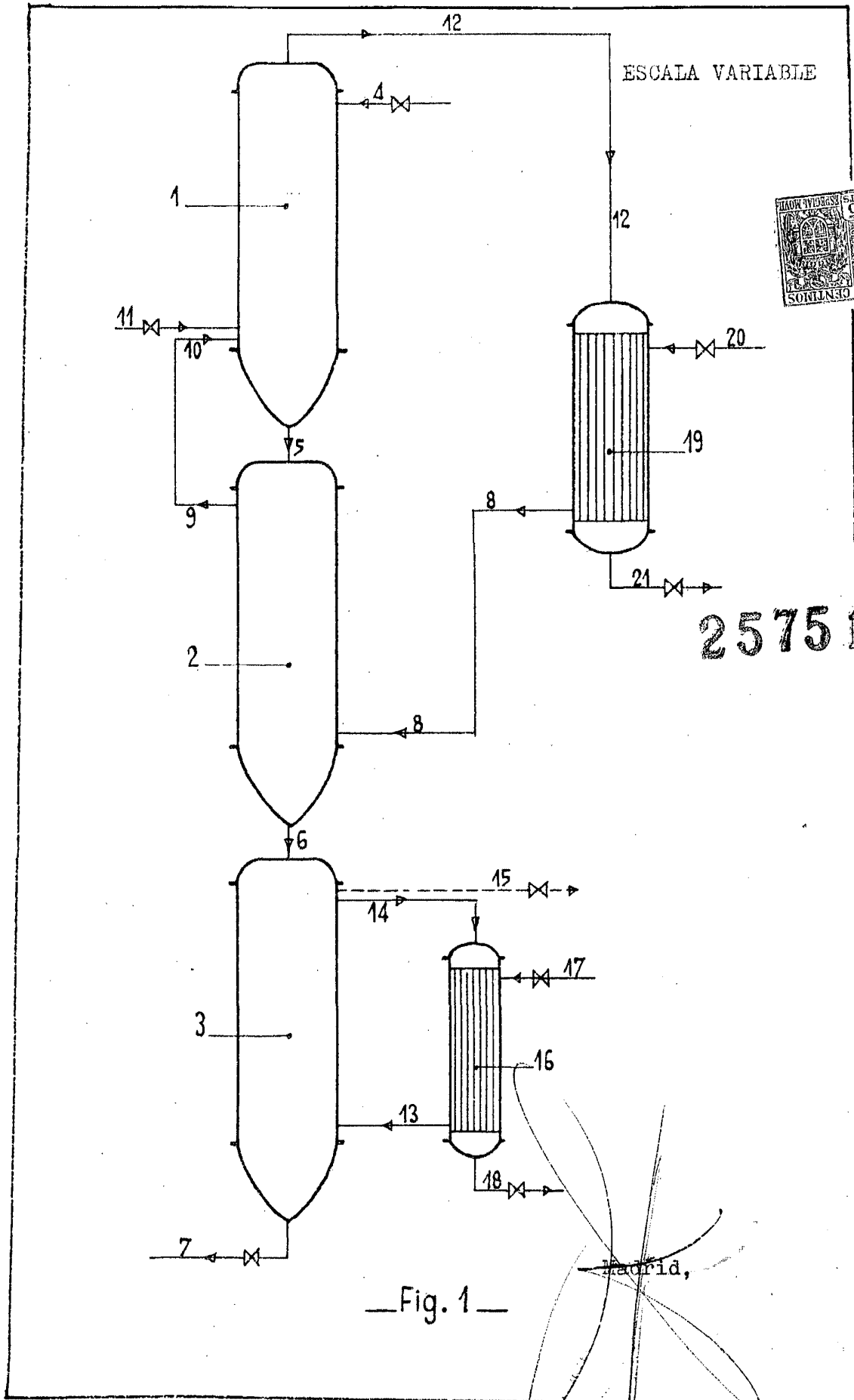
en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos
dibujos.

Esta memoria consta de veinticuatro hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 24 ABR. 1903

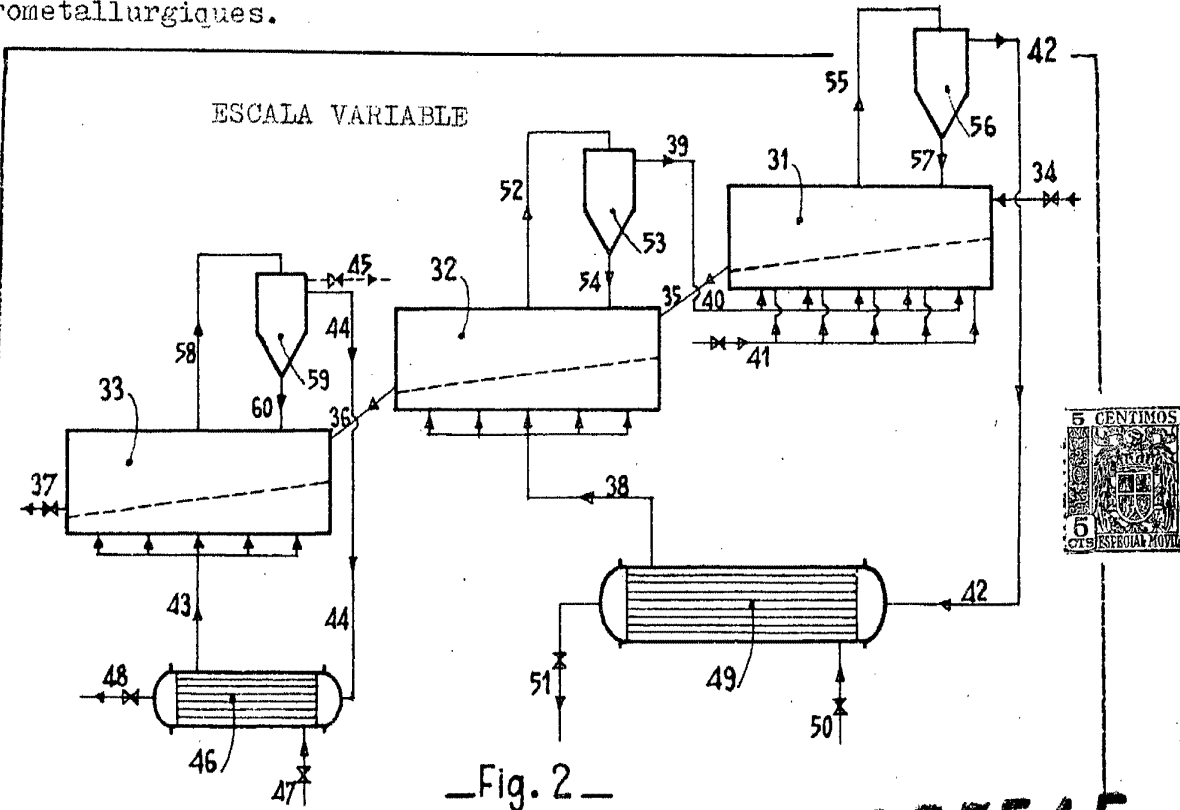
PECHINEY, Compagnie de Produits
Chimiques et Electrometallurgiques.

J. GOMEZ ACEBO Y MODEI
P. P.



— Fig. 1 —

Madrid,



257515

