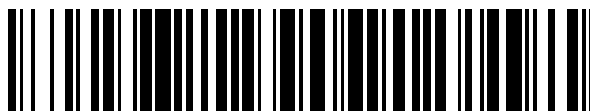


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 851**

51 Int. Cl.:

C22B 5/04 (2006.01)
C22B 34/12 (2006.01)
C22B 34/10 (2006.01)
C22C 14/00 (2006.01)
C22B 5/18 (2006.01)
B22F 9/28 (2006.01)
C22C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2007 E 07718632 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **10.12.2008 EP 1999285**

54 Título: **Aparato y métodos para la producción de compuestos metálicos**

30 Prioridad:

27.03.2006 AU 2006901558

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.02.2013

73 Titular/es:

**COMMONWEALTH SCIENTIFIC AND INDUSTRIAL
RESEARCH ORGANISATION (100.0%)
LIMESTONE AVENUE
CAMPBELL, ACT 2612, AU**

72 Inventor/es:

**Haidar, Jawad;
Gnanarajan, Sabaratnasingam y
Dunlop, John Burton**

74 Agente/Representante:

Carpintero López, Mario

ES 2 394 851 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Aparato y métodos para la producción de compuestos metálicos

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a un método y aparato para la producción de metales y compuestos metálicos y, particularmente, pero sin carácter exclusivo, a un método y aparato para la producción de aleaciones y complejos intermetálicos basados en titanio, y más particularmente, pero sin carácter exclusivo, a un método y aparato para la producción de aleaciones y complejos intermetálicos basados en titanio-aluminio.

Antecedentes de la Invención

10 Las aleaciones y compuestos intermetálicos titanio-aluminio (denominados genéricamente en esta memoria "compuestos titanio-aluminio") son materiales muy valiosos. Sin embargo, son difíciles y costosos de preparar, particularmente en la forma preferida de polvo. Este coste de preparación limita el uso extendido de estos materiales, aunque los mismos tienen propiedades sumamente deseables para uso en las industrias de automoción, aeroespacial y otras.

15 Los minerales de titanio se encuentran en la naturaleza en la forma de un óxido muy estable (TiO_2). Procesos comunes para la producción de titanio son el proceso Kroll y el proceso Hunter. El proceso Kroll requiere el uso de magnesio como agente reductor para reducir el TiCl_4 (preparado a partir del óxido por un proceso previo de cloración) para producir el metal Ti. El proceso Hunter requiere el uso de sodio como agente reductor. Dado que TiCl_4 es todavía termodinámicamente estable, se requieren agentes reductores fuertemente reactivos tales como magnesio o sodio para producir titanio metálico a partir de TiCl_4 . Dichos agentes reductores fuertemente reactivos son difíciles y costosos de manipular. Dado que los cloruros de magnesio en el caso del proceso Kroll son estables hasta temperaturas superiores a 1300K, el producto se encuentra a menudo en la forma de una esponja de Ti mezclada con MgCl_2 y residuos de Mg y TiCl_2 . Para obtener Ti puro, el producto requiere un procesamiento ulterior extenso, que incluye lavado y fusión en un horno de arco eléctrico a vacío a fin de separar todas las impurezas. Esto contribuye al coste actualmente elevado de la producción de titanio.

25 D2 (GB 754.869) da a conocer un proceso para reducción de cloruros de titanio con aluminio metálico finamente dividido a fin de producir titanio metálico dúctil de alta pureza.

30 En las tecnologías conocidas para la producción de aleaciones de titanio tales como Ti-Al-V, y compuestos intermetálicos tales como Ti_3Al , TiAl, TiAl_3 , Ti-Al-(Cr, Nb, Mo, etc) y aleaciones basadas en estos compuestos, cantidades apropiadas de esponjas, lingotes o polvos de los metales que comprenden estas aleaciones se muelen o se funden juntos y se someten a recocido, aumentando con ello su coste de producción, particularmente dado que es necesario obtener en primer lugar los metales, lo cual, como se ha expuesto, en el caso del titanio, implica un gasto considerable. Para la producción de un polvo de estas aleaciones y compuestos intermetálicos de titanio, se requiere usualmente procesamiento adicional, lo que se suma al coste de producción, ya elevado.

35 A lo largo de las últimas décadas, se han realizado intentos concienzudos para reemplazar las tecnologías existentes de Kroll y Hunter utilizando tecnologías tales como electrodeposición, reducción con hidrógeno en plasma y asimismo reducción aluminotérmica. En intentos para realizar la reducción directa de TiCl_4 con aluminio, se registra una producción incontrolable de compuestos de composición muy diferente, por ejemplo compuestos intermetálicos tales como Ti_3Al , TiAl, y TiAl_3 . Debido a las dificultades asociadas con las reacciones incontrolables en fase gaseosa, no ha sido posible conseguir la producción de un material monofásico de compuestos de titanio y/o compuestos titanio-aluminio por reducción directa de cloruros de titanio.

40 D1 (WO 2005/002766) da a conocer métodos para la producción de aleaciones y compuestos intermetálicos titanio-aluminio en los cuales se reducen los cloruros de titanio con aluminio metálico por reacciones controladas de reducción gradual.

Sumario de la Invención

45 De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención proporciona un método gradual de producción de compuestos o aleaciones titanio-aluminio, que comprende un primer paso de:

- reducir una cantidad de cloruro de titanio (TiCl_4) con una cantidad de aluminio a una temperatura inferior a 200°C para desencadenar reacciones de formación de subcloruro(s) de titanio y productos de cloruro de aluminio (AlCl_3) en una primera zona de reacción;

50 seguido por un segundo paso de:

- mezclar dichos productos, con adición de más aluminio en caso necesario, y calentar la mixtura en una segunda zona de reacción a una temperatura superior a 900°C para formar AlCl_3 en fase gaseosa, y producir un producto final de la reacción de los compuestos titanio-aluminio;

55 en donde en el primer paso el aluminio se mezcla con una cantidad de cloruro de aluminio (AlCl_3) que actúa como catalizador para la reacción entre el cloruro de titanio y el aluminio.

Cuando se utiliza el término subcloruro de titanio a lo largo de esta memoria descriptiva, dicho término puede hacer referencia a triclорuro de titanio $TiCl_3$ y/o dicloruro de titanio $TiCl_2$ u otras combinaciones de titanio y cloruro con exclusión de $TiCl_4$ al que se hace referencia en esta memoria como cloruro de titanio.

5 Cuando se utiliza el término compuesto de titanio a lo largo de esta memoria descriptiva, el mismo puede hacer referencia a aleaciones de titanio y/o compuestos intermetálicos titanio/metal. En una forma preferida a la que se hace referencia en esta memoria, los compuestos de titanio incluyen aleaciones titanio-aluminio y compuestos intermetálicos titanio-aluminio.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $160^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $136^\circ C$.

10 En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $60^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse con una cantidad en exceso de aluminio presente a fin de reducir la totalidad del cloruro de titanio ($TiCl_4$) para formar dicho o dichos subcloruros de titanio y productos de cloruro de aluminio ($AlCl_3$).

15 En una realización del método, el o los subcloruros de titanio y/o cloruro de aluminio que escapa(n) de la primera zona de reacción pueden condensarse a una temperatura diferente de la existente en la zona de reacción. En una forma de esto, el método puede comprender además el paso de hacer volver los subcloruros de titanio condensados y/o cloruro de titanio a la primera zona de reacción. En otra forma, el método puede comprender además el paso de recoger por separado algo del cloruro de titanio condensado.

20 En una realización del método, los productos del primer paso, y cualquier aluminio adicional en caso necesario, pueden mezclarse en tal proporción que el aluminio sin reaccionar se distribuya de modo sustancialmente uniforme en la mixtura resultante antes de calentar la mixtura en el segundo paso.

En una realización del método, el segundo paso puede conducirse a una temperatura superior a $1000^\circ C$.

25 En una realización del método, el segundo paso puede conducirse para retirada del $AlCl_3$ de la segunda zona de reacción a fin de favorecer una reacción directa para producir los compuestos titanio-aluminio. En una forma de esto, la retirada de $AlCl_3$ de la segunda zona de reacción puede ser continua. En una disposición, el $AlCl_3$ puede retirarse por condensación de la segunda zona de reacción a una temperatura inferior a la de la segunda zona de reacción.

30 En una realización del método, el o los subcloruros de titanio que escapa(n) de la segunda zona de reacción pueden condensarse a una temperatura diferente a la existente en la segunda zona de reacción. En una forma de esto, el método puede comprender además el paso de devolver dicho o dichos subcloruros de titanio condensados a la segunda zona de reacción.

En una realización del método, el segundo paso puede estar dispuesto para que un flujo generalmente continuo de reactivos de alimentación sólidos y/o productos finales de la reacción sólidos atraviese la segunda zona de reacción.

35 Cuando se utiliza el término "generalmente continuo" a lo largo de esta memoria descriptiva, el mismo puede hacer referencia a procesos que operan sobre una base continua o cuasi-continua (o gradual) en términos de flujo o producción de un material, en lo que se distinguen de los procesos que operan sobre una base por lotes, que funcionan con, y utilizan, una cantidad fija de un material.

En una realización del método, el segundo paso puede estar dispuesto para movimiento unidireccional de reactivos de alimentación sólidos y/o productos finales de reacción sólidos a través de la segunda zona de reacción.

40 En una realización del método, el segundo paso puede estar dispuesto para hacer pasar un flujo de una atmósfera gaseosa inerte a través de la segunda zona de reacción en una dirección que es opuesta al movimiento del o de los reactivos sólidos de alimentación y/o el o los productos finales de reacción sólidos.

En una realización, el método puede comprender además el paso de reciclar al menos algo del cloruro de aluminio formado para uso como el catalizador en el primer paso.

45 En una realización, el método puede comprender además el paso de reciclar al menos algo del cloruro de aluminio sólido formado para producir $TiCl_4$. En una forma de esto, el cloruro de aluminio puede utilizarse para reducir óxido de titanio a fin de producir $TiCl_4$. En otra forma, puede producirse óxido de aluminio por reducción de óxido de titanio, y el óxido de aluminio puede someterse a electrólisis para producir aluminio materia primera para uso en el método de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

50 En una realización, el método puede comprender también el paso de introducir una fuente de uno o más elementos. En una forma de esto, el o cada uno de los elementos puede(n) seleccionarse del grupo que comprende cromo (Cr), niobio (Nb), vanadio (V), circonio (Zr), silicio (Si), boro (B), molibdeno (Mo), tántalo (Ta) y carbono (C), y productos de dicho método incluyen compuestos titanio-aluminio que incluyen uno o más de estos elementos. En una forma, la

fuelle del o de cada uno de los elementos se añade al cloruro de titanio y el aluminio antes de o durante las reacciones en la primera zona de reacción.

5 En una forma, la fuente del o de los elementos puede ser un haluro metálico, un subhaluro, un elemento puro u otro compuesto que incluye el elemento. En una forma, los productos pueden incluir también uno o más de un compuesto intermetálico, una aleación titanio-(elemento seleccionado), y compuestos intermedios. La fuente puede incluir también una fuente de otros precursores que contienen un aditivo de aleación requerido, dependiendo del producto final buscado.

10 En una realización del método, la fuente puede incluir subcloruro de vanadio (tal como tricloruro de vanadio y/o dicloruro de vanadio), y un producto de dicho método es una aleación o complejo intermetálico que incluye titanio, aluminio y vanadio. En una forma de esto, el método puede comprender el paso de añadir la fuente en proporciones apropiadas, y realizar el método para producir Ti-6Al-4V.

En una realización del método, la fuente puede incluir subcloruro de circonio, y un producto del método puede ser una aleación o complejo intermetálico que incluye titanio, aluminio, circonio y vanadio.

15 En una realización del método, la fuente puede incluir haluro de niobio y haluro de cromo, y un producto de dicho método puede ser una aleación o complejo intermetálico que incluye titanio, aluminio, niobio y cromo. En una forma de esto, el método puede comprender el paso de añadir la fuente en proporciones apropiadas, y llevar a cabo el método para producir Ti-48Al-2Nb-2Cr.

En una realización, el aluminio puede añadirse en la forma de un polvo que tiene un tamaño de grano máximo aproximado menor que aproximadamente 50 micrómetros.

20 En una realización alternativa, el aluminio puede encontrarse en la forma de un polvo con un tamaño de grano máximo aproximado mayor que aproximadamente 50 micrómetros, y el método puede comprender el paso de moler el polvo de aluminio a fin de reducir el tamaño de grano del polvo de aluminio en al menos una dimensión. En una forma de esto, el polvo de aluminio puede molerse en presencia de $AlCl_3$. En otra forma, el aluminio y el cloruro de titanio pueden molerse juntos como parte del primer paso.

25 En una realización alternativa adicional, el aluminio puede encontrarse en la forma de escamas que tienen un espesor en una dimensión menor que aproximadamente 50 micrómetros. El polvo de aluminio relativamente más grueso a moler, o las escamas, pueden representar una materia prima más económica.

En una realización, el método se conduce en una atmósfera de gas inerte o a vacío. El gas inerte comprende usualmente helio o argón, o una combinación de tales gases.

30 En una realización, el primer paso de reducción de una cantidad de cloruro de titanio con una cantidad de aluminio para formar subcloruro(s) de titanio y productos de cloruro de aluminio se conduce al menos parcialmente en un molino. Una disposición de este tipo puede transportar energía en la forma de calor para moler reactivamente los materiales de alimentación a fin de reducir su tamaño así como desencadenar reacciones para formar los productos.

35 Los autores de la invención han encontrado que la utilización de un método gradual proporciona varias ventajas. No existen los problemas de fases incontrolables diferentes que pueden surgir cuando se parte de tetracloruro de titanio como precursor y se intenta convertir directamente este precursor en un compuesto titanio-aluminio en un solo paso. El uso del método gradual significa que la composición del producto final es relativamente controlable y depende de las ratios de los materiales de partida. Las ratios correctas de materiales de partida se incorporan en los materiales precursores para producir las proporciones apropiadas de componentes en el producto.

40 Los inventores creen que el nuevo método hace posible un proceso más económico y más controlable para la producción de compuestos titanio-aluminio. No es necesario seguir caminos conocidos que conviertan en primer lugar un mineral bruto de titanio en titanio metálico, por ejemplo. El mineral óxido de titanio puede someterse a cloración utilizando tecnología convencional para producir tetracloruro de titanio. Utilizando la presente invención, este material puede reducirse luego en primer lugar utilizando aluminio (u otro agente reductor) para producir subcloruros de titanio (principalmente tricloruro de titanio), que pueden utilizarse a su vez posteriormente para la formación de los compuestos titanio-aluminio.

45 Utilizando la presente invención, es posible formar Ti-6Al-4V, que es una de las principales aleaciones de titanio utilizadas.

50 Es asimismo posible formar Ti-48Al-2Nb-2Cr. Es también posible producir otras aleaciones tales como Ti-Al-Nb-C, y aleaciones basadas en Ti_3Al . Es posible también producir compuestos titanio-aluminio con un contenido de aluminio muy bajo (hasta fracciones de 1% en peso). El método gradual de la presente invención tiene también la ventaja de que puede producirse directamente polvo de aluminio, sin que sea preciso ningún procesamiento físico adicional.

Se expone también en esta memoria un método para la producción de un polvo de compuestos intermetálicos titanio-aluminio y aleaciones basadas en compuestos intermetálicos titanio-aluminio como se definen en el primer aspecto, en el cual los materiales de partida para el método incluyen polvo de aluminio y cloruro de titanio.

Se describe también en esta memoria un método de producción de un compuesto metálico, que comprende los pasos de:

- 5 - calentar uno o más subhaluro(s) metálicos y aluminio en una zona de reacción a una temperatura suficiente para que el haluro o subhaluro metálico reaccione con el aluminio a fin de formar el compuesto metálico y haluro de aluminio;
 - 10 - condensar el haluro o subhaluro metálico que se escapa de la zona de reacción en una zona de condensación que opera a una temperatura que está comprendida entre la temperatura en la zona de reacción y la temperatura a la cual el haluro de aluminio que escapa también de la zona de reacción se condensará; y
 - hacer volver solamente dicho haluro o subhaluro metálico condensado desde la zona de condensación a la zona de reacción.
- 15 En una realización, la zona de reacción puede operar a una temperatura superior a 900°C.

En una realización, la zona de condensación puede operar a una temperatura comprendida entre 250°C y 900°C.

En una realización, el método puede comprender adicionalmente el paso de condensar por separado el haluro de aluminio gaseoso que escapa de la zona de reacción a una temperatura inferior a la temperatura en la zona de condensación. En una forma de esto, el haluro de aluminio puede condensarse a una temperatura próxima a 50°C.

20 De acuerdo con un segundo aspecto, la presente invención proporciona un reactor dispuesto para hacer reaccionar durante la operación aluminio con uno o más subcloruros de titanio a fin de producir un compuesto o aleación titanio-aluminio, comprendiendo el reactor:

- una vasija de reacción que comprende una entrada de los reactivos de alimentación a través de la cual aluminio, subcloruros de titanio y, opcionalmente, cualesquiera fuentes de otros elementos a incluir en el compuesto o aleación titanio-aluminio, pueden introducirse en la vasija de reacción, una salida del producto de reacción desde la cual el compuesto o aleación titanio-aluminio puede recogerse, un aparato móvil dispuesto para mover el aluminio y el o los subcloruros de titanio, así como cualesquiera productos sólidos de la reacción, en un flujo generalmente continuo a través de la vasija de reacción desde la entrada de los reactivos de alimentación a la salida del producto de reacción, y un calentador para calentar la vasija de reacción a una temperatura superior a 900°C de tal modo que el o los subcloruros de titanio y el aluminio pueden reaccionar para formar el compuesto o aleación titanio-aluminio mientras que se desplazan desde la entrada de los reactivos de alimentación a la salida del producto de reacción; y
- un condensador dispuesto en uso para operar a una temperatura inferior a la temperatura en la vasija de reacción de tal modo que cualesquiera subcloruros de titanio que escapen de la vasija de reacción pueden condensarse en el condensador y devolverse a la vasija de reacción.

35 Un aparato de este tipo permite que la operación de la zona de reacción entre el aluminio y el o los subcloruros de titanio se realice con retirada continua del producto de reacción cloruro de aluminio acompañado por el retorno continuo de subcloruro(s) de titanio condensado(s) a la zona de reacción. De hecho, esto significa que, después de un periodo de operación, la vasija de reacción puede alcanzar una concentración operativa alta de subcloruro(s) de titanio (reciclado(s) o procedentes de material de alimentación nuevo) y un nivel relativamente bajo de aluminio y especies que contienen aluminio, al mismo tiempo que se desplazan en dirección hacia delante por la retirada continua del producto de reacción cloruro de aluminio. Esto puede conducir a la producción de un compuesto o aleación titanio-aluminio que tenga un contenido de aluminio generalmente muy bajo.

45 En una realización, el condensador puede comprender una vasija de condensación que está dispuesta en comunicación fluida con la zona de reacción.

En una realización, la vasija de condensación puede comprender una pluralidad de deflectores internos para condensación y deposición de cloruros de titanio o subcloruros particulados.

50 En una realización, la vasija de condensación puede comprender un dispositivo rascador interno para separar el cloruro o los subcloruros de titanio condensados a fin de permitir su retorno a la vasija de reacción. Un dispositivo de este tipo puede accionarse manualmente o ser automático.

55 En una realización, el condensador puede estar dispuesto de modo que se encuentre en comunicación fluida con una vasija de recogida de cloruro de aluminio. En una forma de esto, la vasija de recogida de cloruro de aluminio puede estar dispuesta de tal modo que el cloruro de aluminio pase desde el condensador y se condense por separado en la vasija de recogida a fin de no ser devuelto a la vasija de reacción a través de la zona de condensación. Durante el uso, puede estar dispuesto un flujo unidireccional de gas que pase consecutivamente a través del reactor, el condensador y la vasija de recogida del haluro metálico.

En una realización, la vasija de reacción opera a una temperatura T1 y el condensador a una temperatura T2 que es menor que la temperatura T1. En una forma, la vasija de recogida de cloruro de aluminio opera a una temperatura T3 que es menor que T1 o T2.

5 Se describe también en esta memoria un método de producción de un compuesto metálico, que comprende los pasos de:

- calentar los reactivos de alimentación de subhaluro(s) metálicos y aluminio en una zona de reacción a una temperatura suficiente para producir productos de reacción de haluro de aluminio y un compuesto metálico; y
- desplazar los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos de reacción sólidos dentro del reactor de manera unidireccional a lo largo de la zona de reacción.

10 En una realización, el paso de desplazar los reactivos de alimentación y/o los productos de la reacción dentro del reactor puede ser generalmente continuo.

Se describe también en esta memoria un método de producción de un compuesto metálico, que comprende los pasos de:

- 15 - calentar los reactivos de alimentación de subhaluro(s) metálicos y aluminio en una zona de reacción a una temperatura suficiente para producir productos de reacción de haluro metálico y un compuesto metálico; y
- desplazar un flujo generalmente continuo de los reactivos de alimentación sólidos y/o productos sólidos de reacción a lo largo de la zona de reacción.

En una realización, el flujo de reactivos de alimentación sólidos y/o productos sólidos de reacción a lo largo de la zona de reacción puede ser unidireccional.

20 En una realización, el paso del método de desplazamiento de los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción dentro del reactor puede ser desde una región de baja temperatura dentro del reactor a una región de temperatura superior del mismo.

25 En una realización, el paso del método de desplazamiento de los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción dentro del reactor puede controlarse automáticamente por un sistema de control que monitoriza una o más propiedades de los productos de reacción.

30 Se describe también en esta memoria un reactor que tiene una zona de reacción que está adaptada durante el uso para calentarse a una temperatura suficiente para hacer reaccionar los reactivos de alimentación de aluminio y un haluro o subhaluro metálico para dar lugar a productos de reacción de haluro de aluminio y un compuesto metálico, en el cual está dispuesto un aparato móvil para mover los reactivos sólidos de alimentación y/o los productos sólidos de la reacción dentro del reactor de una manera unidireccional a lo largo de la zona de reacción.

35 Se describe también en esta memoria un reactor que tiene una zona de reacción que está adaptada durante el uso para calentarse a una temperatura suficiente para hacer reaccionar los reactivos de alimentación de aluminio y un haluro o subhaluro metálico para dar lugar a productos de reacción de haluro de aluminio y un compuesto metálico, en el cual está dispuesto un aparato móvil para mover un flujo de reactivos sólidos de alimentación y/o productos de reacción sólidos en un flujo generalmente continuo dentro del reactor para atravesar la zona de reacción.

En una realización de estos reactores, el aparato móvil puede estar dispuesto para transportar los reactivos de alimentación sólidos desde una entrada de los reactivos de alimentación a una salida del producto de la reacción.

En una realización de estos reactores, el aparato móvil puede estar dispuesto para mezclar los reactivos de alimentación sólidos durante el movimiento en el interior del reactor y a lo largo de la zona de reacción.

40 En una realización de estos reactores, el aparato móvil puede comprender un rastrillo con una pluralidad de salientes rascadores separados a lo largo del eje, siendo el rastrillo operativo de manera alternativa para separar por rascado cantidades discretas de reactivos de alimentación sólidos y/o productos sólidos de reacción a lo largo del suelo del reactor.

45 En una forma de esto, el rastrillo puede estar dispuesto para ser arrastrado en una dirección a fin de mover cantidades discretas de los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción una distancia corta a lo largo del suelo del reactor, y para orientarse después a fin de desplazarse en dirección opuesta a la primera dirección sin contacto de dichos reactivos sólidos de alimentación y/o productos de reacción sólidos.

En una realización de estos reactores, el aparato móvil puede comprender uno cualquiera de una cinta transportadora, una barrena (o alimentador de tornillo) y un horno rotativo.

50 Se describe también en esta memoria un método de producción de un compuesto metálico, que comprende los pasos de:

- calentar los reactivos de alimentación de subhaluro(s) metálico(s) y aluminio en una zona de reacción a una temperatura suficiente para producir productos de reacción de haluro de aluminio y un compuesto metálico; y

- hacer pasar un flujo de un gas inerte que comprende una cantidad de helio a través de la zona de reacción suficiente para aumentar la conductividad térmica dentro de la zona de reacción.

En una realización de este método, el flujo de gas inerte puede hacerse pasar a través de la zona de reacción de una manera unidireccional. En una forma de esto, el flujo de gas inerte puede estar dispuesto para transportar cualesquiera productos de reacción gaseosos junto con el flujo unidireccional.

En una forma de esto, los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción están dispuestos para moverse dentro del reactor de una manera unidireccional a lo largo de la zona de reacción, pudiendo tener lugar el flujo unidireccional del gas inerte en dirección opuesta de tal modo que las especies gaseosas no se difundan en la dirección de movimiento de los reactivos sólidos de alimentación y/o los productos de reacción sólidos.

Se describe también en esta memoria un reactor que tiene una zona de reacción que está adaptada durante el uso para calentarse a una temperatura suficiente para hacer reaccionar los reactivos de alimentación de aluminio y un haluro o subhaluro metálico para dar lugar a productos de reacción de haluro de aluminio y un compuesto metálico, en donde el reactor está adaptado para hacer pasar un flujo unidireccional de un gas a través de la zona de reacción.

En una realización, cuando los reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción están dispuestos para moverse en el interior del reactor de una manera unidireccional a lo largo de la zona de reacción, el flujo unidireccional del gas inerte está dispuesto en dirección opuesta.

En una realización, el reactor puede comprender adicionalmente una entrada de gas localizada adyacente a una salida del producto sólido de reacción.

En una realización, el reactor puede comprender adicionalmente una salida de gas localizada adyacente a una entrada del reactivo sólido de alimentación.

Se describe también en esta memoria un método gradual de producción de compuestos titanio-aluminio, que comprende un primer paso de:

- calentar una mezcla de $TiCl_4$ y aluminio para formar productos $TiCl_3$ y $AlCl_3$, a una temperatura inferior a $220^\circ C$;
- seguido por un segundo paso de:
- mezclar dichos productos, con adición de más aluminio en caso requerido, y calentar la mezcla a una temperatura de la zona de reacción superior a $900^\circ C$ para hacer que se evapore $AlCl_3$ de la zona de reacción y forme compuestos titanio-aluminio.

Se describe también en esta memoria un método gradual de producción de compuestos metal-aluminio, que comprende un primer paso de:

- añadir un agente reductor para reducir una cantidad de un haluro metálico a fin de formar uno o más subhaluros metálicos a una temperatura inferior a $220^\circ C$,
- seguido por un segundo paso de:
- mezclar dicho o dichos subhaluros metálicos con aluminio, y calentar la mezcla en una zona de reacción a una temperatura superior a $900^\circ C$ para formar haluros de aluminio en fase gaseosa, y producir un producto final en la zona de reacción que comprende un compuesto metálico que contiene cierto porcentaje de aluminio.

En una realización, el agente de reductor puede seleccionarse del grupo que comprende cinc, magnesio, sodio, aluminio u otros metales análogos. En una realización, el haluro metálico puede ser un subhaluro de titanio tal como tricloruro de titanio, y un producto de la reacción puede incluir compuestos de titanio.

Se describe también en esta memoria un método gradual de producción de compuestos titanio-aluminio, que comprende un primer paso de:

- mezclar una cantidad de aluminio con una cantidad de cloruro de aluminio ($AlCl_3$) para formar una mezcla;
- añadir luego una cantidad de cloruro de titanio ($TiCl_4$) a la mezcla y calentar la mezcla a una temperatura inferior a $220^\circ C$ a fin de formar un producto de $TiCl_3$, aluminio y $AlCl_3$;
- seguido por un segundo paso de:
- añadir más aluminio en caso requerido, y calentar de nuevo la mezcla para formar compuestos titanio-aluminio.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $200^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $160^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $136^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $110^\circ C$.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse a una temperatura inferior a $60^\circ C$.

En una realización del método, la ratio másica de aluminio a cloruro de aluminio (AlCl_3) utilizada cuando se forma la mixtura puede estar comprendida entre 2:1 y 1:2.

En una realización del método, el primer paso puede conducirse en presencia de un gas inerte a la presión atmosférica.

- 5 Se describe también en esta memoria un aparato para la producción de al menos uno de un compuesto de titanio, otro compuesto metálico o un producto, cuando el aparato se utiliza con un método como se define en el primer aspecto.

Se describe también en esta memoria un compuesto de titanio, un compuesto metálico o un producto producido por el aparato o el método como se define en cualquiera de los aspectos anteriores.

- 10 En cualquiera de las realizaciones descritas, el método puede comprender también el paso adicional de añadir un reactivo a un producto del método a fin de formar un producto adicional.

Breve Descripción de los Dibujos

Las características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la descripción siguiente de realizaciones de la misma, únicamente a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los cuales:

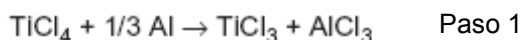
- 15 La Figura 1 es un diagrama esquemático que ilustra un método gradual para la producción de compuestos titanio-aluminio, de acuerdo con una realización de la presente invención;
La Figura 2 es un diagrama esquemático de un aparato para implementar un primer paso de un método gradual para la producción de compuestos titanio-aluminio, de acuerdo con una realización de la presente invención;
- 20 La Figura 3 ilustra la concentración de Ti (en % en peso) en LOS polvos Ti-Al producidos utilizando un polvo fino de Al de partida ($< 15 \mu\text{m}$) en función de la ratio $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_3]$ producida, de acuerdo con una realización de la presente invención. Se muestran también los rendimientos y fases identificados en los productos;
La Figura 4 es un diagrama esquemático de una realización adicional de un aparato para implementación de un primer paso y un segundo paso de un método gradual para la producción de compuestos titanio-aluminio de acuerdo con una realización de la presente invención;
- 25 La Figura 5 ilustra la composición calculada de TiCl_3 bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000K, producido de acuerdo con una realización de la presente invención;
La Figura 6 ilustra la composición calculada de TiCl_2 bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000K, producido de acuerdo con una realización de la presente invención;
- 30 La Figura 7 ilustra la composición calculada de TiCl_3 -Al bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000K donde $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_3] = 0,82$, producido de acuerdo con una realización de la presente invención;
La Figura 8 ilustra la composición calculada de TiCl_3 -Al bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000K, donde $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_3] = 0,5$, producido de acuerdo con una realización de la presente invención;
- 35 La Figura 9a ilustra un espectro XRD obtenido al principio de la operación (8,5% en peso Al), partiendo de 127 ml de TiCl_4 y 37,2 g de escamas de Al, producido de acuerdo con una realización de la presente invención;
La Figura 9B ilustra un espectro XRD obtenido hacia la mitad del tiempo de la operación (7% en peso Al), partiendo de 127 ml de TiCl_4 y 37,2 g de escamas de Al, producido de acuerdo con una realización de la presente invención; y
- 40 La Figura 9c ilustra un espectro XRD obtenido hacia el final del tiempo de la operación (1,5% en peso Al), partiendo de 127 ml de TiCl_4 y 37,2 g de escamas de Al, producido de acuerdo con una realización de la presente invención.

Descripción de Realizaciones Preferidas

- 45 La descripción que sigue corresponde a realizaciones de procesos para la producción de compuestos metálicos, que incluyen polvo fino y lingotes con composiciones específicas. Los procesos son útiles para la producción de diversas formas de metales tales como titanio, vanadio y circonio junto con aleaciones y compuestos intermetálicos de estos metales con una cantidad controlable de aluminio y con una composición controlable. Por ejemplo, pueden producirse compuestos de titanio tales como Ti-Al, Ti_3Al , TiAl_3 , Ti-Al-Cr y Ti-Al-V con exactitud por variación del contenido de aluminio. Las cantidades relativas de titanio y aluminio están determinadas por la composición requerida del producto final.
- 50

- El método gradual para producir estos compuestos proporciona mejoras sobre los procesos de la técnica anterior orientados a la reducción en un solo paso de tetracloruro de titanio con aluminio, y permite una producción directa y exactamente controlable de polvos, tanto de aleaciones convencionales Ti-Al tales como Ti-6Al-4V como de aleaciones intermetálicas basadas en titanio-aluminio, partiendo de materiales de bajo coste. Adicionalmente, el método permite también la incorporación de un gran número de aditivos de aleación en el producto final, proporcionando con ello un método directo para la producción de polvo de bajo coste de aleaciones basadas en titanio-aluminio.
- 55

Una realización del proceso gradual para la producción de aleaciones titanio-aluminio se muestra en el diagrama de flujo de bloques esquemático que se representa en la Figura 1. Esta realización está basada en la reducción de tetracloruro de titanio (TiCl_4) con aluminio de acuerdo con los esquemas de reacción simplificados siguientes:



5 El Paso 1 del proceso está basado en reacciones exotérmicas controlables entre aluminio sólido ($\text{Al}_{(s)}$) y cloruro de titanio ($\text{TiCl}_{4(l)}$ y $\text{TiCl}_{4(g)}$) por ejemplo a temperaturas inferiores a 200°C , o incluso inferiores a 160°C . El Paso 1 puede realizarse también a temperaturas inferiores a 136°C , o incluso inferiores a 110°C para reacciones entre $\text{Al}_{(s)}$ y $\text{TiCl}_{4(l)}$.

10 La reacción para el Paso 2 está basada en reacciones tanto sólido-sólido como sólido-gas entre subcloruros de titanio y aluminio y se lleva a cabo a una temperatura superior a 900°C , típicamente 1000°C .

Haciendo referencia a la Figura 1, se introducen materiales de aluminio (1) junto con una cantidad apropiada de TiCl_4 (3) en una cuba para efectuar el Paso 1 del proceso a temperaturas inferiores a 200°C en una primera zona de reacción. Detalles de una cuba apropiada para la reacción del Paso 1 se describirán brevemente. Al final de este paso de reducción, el TiCl_4 remanente sin reaccionar (7) se recoge por separado de los productos intermedios sólidos resultantes $\text{TiCl}_3\text{-Al-AlCl}_3$, y este TiCl_4 sin reaccionar puede reciclarse como se ilustra en la Figura 1. En la reacción que se muestra en la Figura 1, el aluminio se mezcla además concienzudamente con cloruro de aluminio anhidro AlCl_3 (2) inmediatamente antes de ser añadido al TiCl_4 . Las ventajas de la utilización de algo de AlCl_3 como catalizador se expondrán con mayor detalle brevemente.

20 Se inician luego las reacciones del Paso 2. Los productos intermedios sólidos del Paso 1 se mezclan entonces adecuadamente a fin de obtener un polvo en el cual el Al sin reaccionar remanente se distribuye por regla general de modo uniforme. La mixtura se calienta luego a una temperatura superior a 900°C (típicamente hasta 1000°C o más) en una segunda zona de reacción para impulsar la reacción hasta su terminación. Detalles de un reactor apropiado para la reacción del Paso 2 se describirán brevemente. El subproducto AlCl_3 resultante (8) se produce en fase gaseosa y se retira continuamente de la segunda zona de reacción, lo cual tiene el efecto de impulsar la reacción del Paso 2 en dirección hacia delante. El AlCl_3 se recoge en una vasija separada, que se describirá brevemente.

25 En el Paso 1, la mixtura de reactivos de alimentación TiCl_4 y Al, junto con AlCl_3 como catalizador, se calienta en la primera zona de reacción a una temperatura inferior a 200°C con una cantidad apropiada de Al a fin de obtener un polvo sólido intermedio de $\text{TiCl}_3\text{-Al-AlCl}_3$. En algunas realizaciones, la temperatura de calentamiento puede incluso ser inferior a 136°C de tal modo que las reacciones sólido-líquido entre TiCl_4 y Al son predominantes (es decir por debajo del punto de ebullición de TiCl_4 de 136°C). La mixtura de reactivos de alimentación $\text{TiCl}_4\text{-Al-AlCl}_3$ puede agitarse en la primera zona de reacción mientras se calienta a fin de que los productos resultantes de $\text{TiCl}_3\text{-Al-AlCl}_3$ sean pulverulentos y uniformes. Por adición de una cantidad de aluminio en exceso respecto a la cantidad estequiométrica requerida, la totalidad del cloruro de titanio puede reducirse para formar los productos resultantes de $\text{TiCl}_3\text{-Al-AlCl}_3$, lo cual significa que puede no ser necesario añadir cantidad adicional alguna de aluminio para la reacción subsiguiente del Paso 2.

30 Los aparatos que pueden utilizarse para la realización del Paso 1 incluyen vasijas de reacción que pueden hacerse funcionar en una modalidad por lotes o continua a temperatura inferior a 200°C . La presión de operación en un reactor de este tipo puede ser de unas cuantas atmósferas, pero típicamente está próxima a 1 atmósfera. El cloruro de aluminio (AlCl_3) tiene un punto de sublimación inferior a 200°C , y por tanto es deseable mantener este producto de reacción del Paso 1 en solución. Dado que el punto de sublimación del cloruro de aluminio (AlCl_3) es aproximadamente 160°C , en algunas realizaciones los inventores han demostrado que puede ser ventajoso realizar el Paso 1 por debajo de 160°C . Dado que el cloruro de aluminio (AlCl_3) actúa como catalizador para la reacción entre cloruro de titanio y aluminio, en tales realizaciones los inventores han encontrado que, por mantenimiento de la reacción del Paso 1 por debajo del punto de sublimación del cloruro de aluminio (AlCl_3), permanece una fase sólida de AlCl_3 en la zona de reacción para permitir que tengan lugar reacciones mejoradas en la superficie de las partículas, en lugar de estar presente en forma gaseosa. Otras ventajas de la mezclado de partículas/polvo en el Paso 1 se exponen brevemente en esta memoria descriptiva.

35 Asimismo, ha sido observado ahora por los inventores que, si la temperatura en la primera zona de reacción se eleva por encima de 220°C , la reacción entre TiCl_4 y Al transcurre de manera incontrolable de tal modo que la temperatura se eleva incontrolablemente, dando como resultado la formación de terrones de polvo de Al y/o formación del compuesto TiCl_3 en esta etapa inicial. La formación temprana en el Paso 1 de diferentes formas de compuestos intermetálicos Ti-Al (tales como $\text{TiCl}_{3(s)}$, $\text{TiAl}_{(s)}$ y $\text{Ti}_3\text{Al}_{(s)}$), y la reacción subsiguiente de cada una de estas formas en el Paso 2 en grado diferente con $\text{TiCl}_{3(g)}$, puede conducir a una amplia variación en la naturaleza del producto titanio-aluminio que resulta del proceso gradual. Si se deja que ocurra esto, la velocidad de reacción puede llegar a ser también entonces muy lenta, y los productos resultantes pueden ser inadecuados para uso ulterior y

producción de otras aleaciones Ti-Al más deseables con cualidades satisfactorias. Por estas razones, es importante controlar la temperatura de reacción del Paso 1 por debajo de 220°C y especialmente por debajo de 200°C. Esto se expone de nuevo brevemente en esta memoria descriptiva en relación con el Ejemplo experimental 3.

5 Es ventajoso disponer de compuestos titanio-aluminio producidos en forma de polvo. La forma de polvo es mucho más versátil en la fabricación de los productos de aleación titanio-aluminio, v.g. aspas de ventilador conformadas que pueden utilizarse en la industria aeroespacial. Los autores de la presente invención han observado que la reacción en el Paso 1 está influenciada por el tamaño de partícula del polvo de Al y que la reacción es más eficiente para tamaños de partícula más pequeños. Para el proceso gradual descrito en esta memoria, el producto se encuentra típicamente en la forma de un polvo fino. El polvo puede descargarse de la vasija, una vez terminadas las reacciones químicas en las zonas de reacción primera y segunda, para procesamiento ulterior. Alternativamente, el polvo puede procesarse ulteriormente in situ para la producción de otros materiales. Alternativamente, el polvo puede calentarse in situ para producir polvo de grano grueso. En una realización adicional, el polvo puede compactarse y/o calentarse in situ y fundirse luego para producir lingote.

15 El aluminio a mezclar con el cloruro de titanio en el Paso 1, (o en caso necesario, cualquier aluminio adicional que deba añadirse al subcloruro de titanio en el Paso 2) se encuentra, en una realización, en forma de polvo fino, teniendo usualmente un tamaño de grano máximo aproximado inferior a 50 micrómetros de diámetro. El polvo fino de aluminio está disponible usualmente con un tamaño máximo inferior a 50 micrómetros de diámetro, pero una materia prima de este tipo es muy costosa de producir y por consiguiente, en caso de ser utilizada, puede aumentar el coste del proceso. Por esta razón es posible utilizar polvo de aluminio más grueso en el método presente, en el que el polvo tiene un tamaño de grano máximo aproximado mayor que 50 micrómetros de diámetro. En tales ejemplos, se añade cloruro de aluminio al polvo grueso de aluminio y la mixtura se muele luego mecánicamente para reducir las dimensiones del polvo de aluminio en al menos una dimensión. Esto puede dar como resultado la producción de "escamas" de aluminio que tienen un tamaño en al menos una dimensión que es menor que 50 micrómetros y que es suficiente para facilitar una reacción satisfactoria entre los subcloruros de titanio y el aluminio. Las escamas proporcionan una mayor superficie de reacción, y el pequeño espesor de las escamas da como resultado una composición de producto más uniforme.

20 En una realización alternativa adicional, la materia prima aluminio puede obtenerse en la forma de escamas (es decir, ya molida previamente) y mezclarse con el cloruro de titanio antes que comience la reacción. En otra realización adicional, la materia prima aluminio puede molerse junto con el cloruro de titanio si el aluminio está disponible inicialmente en un tamaño de partícula más grueso (tal como en forma de terrón). De este modo, puede conseguirse una mezcladura íntima entre los materiales de alimentación para el Paso 1 antes de calentarlos en la primera zona de reacción.

35 En una realización adicional de esto, si la materia prima aluminio más gruesa (y más barata) tiene que molerse junto con la materia prima cloruro de titanio ($TiCl_4$), la molienda puede realizarse de modo que sea coincidente con la reacción de estas dos sustancias en una primera zona de reacción para formar $TiCl_3$ y $AlCl_3$. Dicha molienda reactiva puede utilizarse si el proceso de molienda genera calor suficiente (o si las sustancias de alimentación están precalentadas en cierto grado) de tal modo que la reacción del Paso 1 tenga lugar al menos parcialmente en el molino. Por supuesto, una molienda reactiva de este tipo proporciona también un punto conveniente para la adición de fuentes de otros elementos como aditivos de aleación, y para facilitar la mezcladura íntima de tales elementos con los productos $TiCl_3$ y $AlCl_3$ en la primera zona de reacción, conduciendo a la formación de muchos tipos de aleaciones nuevas, como se expondrá brevemente más adelante.

En otra realización adicional, la molienda de un material de alimentación de aluminio más grueso o escamas de aluminio puede realizarse en presencia de cierta cantidad inicial de cloruro de aluminio ($AlCl_3$), por razones que se expondrán a continuación.

45 Los inventores han observado que la adición de $AlCl_3$ al polvo de aluminio de partida puede dar como resultado una mejora en la eficiencia de la reacción del Paso 1. $AlCl_3$ puede tener el efecto de catalizar la reacción entre $TiCl_4$ y aluminio y es a la vez fuertemente absorbente del polvo de aluminio, teniendo una gran afinidad para $TiCl_4$. Por la mezcladura de polvo de Al con $AlCl_3$ en una ratio másica entre 2:1 y 1:2, los inventores han observado que esto parece permitir una activación inicial de las reacciones entre Al y $TiCl_4$. Se ha observado que, en presencia de $AlCl_3$, la temperatura de activación de la reacción en el Paso 1 puede reducirse desde aproximadamente 200°C para reacciones directas entre $TiCl_4$ y Al a una temperatura de activación inferior a 136°C, e incluso tan baja como 60°C, lo que representa una reducción importante en coste y la complejidad de la operación.

50 Ha sido observado también por los inventores que en lugar de necesitar operar el reactor para el Paso 1 a una presión de varias atmósferas de un gas inerte a fin de presurizar (y por consiguiente acelerar) el proceso de la reacción, cuando se utiliza $AlCl_3$ como catalizador ha sido posible operar simplemente el reactor para el Paso 1 a sólo 1 atmósfera de presión. Esto representa también una simplificación importante del diseño del reactor, que puede reducir ulteriormente los costes operativos así como las complejidades de aumento de escala.

Como se ha expuesto previamente, la reacción en el Paso 1 se ve influenciada por el tamaño de partícula del polvo de Al y los inventores han observado que la reacción es más eficiente para tamaños de partícula menores. Sin

embargo, además de ser costoso, el polvo de Al fino de grado comercial puede contener un nivel elevado de oxígeno que puede quedar retenido en los productos finales de las aleaciones Ti-Al y conduce a un deterioro de la calidad de estas aleaciones. Por consiguiente, representa un incentivo prescindir del uso de tales polvos de aluminio de grado comercial y utilizar aluminio más grueso como material de partida, y moler el mismo como se ha descrito anteriormente. Como una ventaja adicional de la adición inicial de AlCl_3 , los presentes inventores han observado que cuando se muele polvo de Al grueso en presencia de cierta cantidad de AlCl_3 , el AlCl_3 actúa como agente tensoactivo para prevenir que las partículas de aluminio se aterronen unas con otras durante la molienda.

Un ejemplo de un reactor para realización del Paso 1 se presenta en la Figura 2. En este ejemplo, una mixtura de aluminio y TiCl_4 (y opcionalmente cloruro de aluminio) se introduce en una cuba de lotes cilíndrica agitada (20) (el agitador no está representado), estando equipada la cuba con serpentines (22) que contienen un fluido (22) posicionados alrededor de las paredes externas a través de los cuales puede moverse aceite caliente o vapor a fin de proporcionar energía térmica a la cuba (cuando tenga lugar una reacción endotérmica en una zona de reacción en la cuba), o alternativamente a través de los cuales pueden circular fluidos o gases refrigerantes para retirar energía térmica de la cuba (en el caso de que tenga lugar una reacción exotérmica en el interior de la cuba). En realizaciones adicionales, la temperatura de los reactivos y las reacciones dentro de la cuba pueden controlarse en muchas otras configuraciones físicas, tales como mediante una camisa total localizada alrededor de las paredes de la cuba en lugar de sólo los serpentines circunferenciales que contienen fluido representados en la Figura 2.

La cuba que se muestra en la Figura 2 está provista también de un tubo condensador (24) refrigerado por agua y que se extiende hacia arriba, provisto de una válvula de escape de presión en la parte superior (26). El tubo condensador sirve para condensar el TiCl_4 vaporizado y devolverlo a la zona de reacción en forma líquida, así como para mantener presiones moderadas en el interior de la cuba cuando la misma se calienta a temperaturas superiores al punto de ebullición de TiCl_4 de 136°C . Análogamente, si cualesquiera subcloruros de titanio escapan de la cuba, éstos pueden condensarse también y devolverse a la reacción. Típicamente, la cuba tiene una presión normal de operación por encima de las sustancias reaccionantes y los productos próxima a 1 atmósfera de presión de un gas inerte tal como argón o helio. Para esta mixtura, el calentamiento de los materiales a 110°C causa un efecto de embalamiento térmico, aumentando la temperatura de la vasija hasta alrededor de 170°C , lo cual usualmente reduce más del 90% del TiCl_4 .

En el ejemplo particular del método representado en el diagrama de bloques de la Figura 1, en el Paso 1 se introducen aluminio y TiCl_4 en una cuba de lotes cilíndrica agitada junto con una cantidad equivalente de AlCl_3 . Como se ha mencionado, los efectos beneficiosos de AlCl_3 pueden ser catalizar el proceso para reducir significativamente: (i) el tiempo de reacción, (ii) la temperatura de activación, (iii) el requerimiento de sobrepresión, y (iv) la formación de terrones de partículas de aluminio en el Paso 1 en el reactor.

Para un polvo de Al con un tamaño de partícula inferior a 15 micrómetros, el tiempo de reacción puede ser menor que 15 minutos. El tiempo de reacción disminuye con una cantidad creciente de polvo de Al en la cuba, haciendo que sea más ventajoso introducir el Al total requerido para las reacciones de los pasos 1 y 2 en el Paso 1.

En una realización alternativa de la cuba del reactor del Paso 1, otras configuraciones posibles pueden incluir un sistema automatizado de cubas operadas secuencialmente, simulando una unidad de producción continua. Puede existir una configuración de calentamiento diferente para calentar los materiales de alimentación a fin de desencadenar las reacciones para formar TiCl_3 y AlCl_3 . En algunas realizaciones, pueden estar dispuestas aberturas en la cuba para introducción o presurización de gases adicionales. Pueden estar provistas también aberturas para evacuar la vasija a baja presión. Otras disposiciones basadas en alimentar continuamente los materiales de partida aluminio, cloruro de titanio y opcionalmente cloruro de aluminio a fin de formar los productos de reacción del Paso 1 $\text{TiCl}_3\text{-Al- AlCl}_3$ pueden incluir configuraciones tales como reactores de tipo tornillo y reactores de lecho fluidizado. En otras realizaciones adicionales, pueden existir también diversas configuraciones distintas de las aquí mencionadas.

Algunos resultados experimentales de la reacción del Paso 1 se reseñarán a continuación.

Ejemplo 1

15 g de polvo de Al < 15 micrómetros

15 g de AlCl_3

125 ml de TiCl_4

A 110°C , se produce un efecto de embalamiento térmico. La temperatura aumenta rápidamente a 176°C . La cuba se enfría luego y se retira el TiCl_4 remanente. Quedan en la cuba 239 g de materiales, equivalentes a la reducción de aproximadamente 122 ml de TiCl_4 , lo que corresponde a una eficiencia de ~ 97%. Los productos intermedios (TiCl_3 + Al + AlCl_3) resultantes tienen un color violeta y se encuentran usualmente en la forma de un polvo aglomerado, que requiere trituración antes de proceder a la reacción del Paso 2.

Ejemplo 2

15 g de escamas de Al, de 1-2 micrómetros de espesor,

15 g de AlCl_3

125 ml de TiCl_4 .

- 5 La cuba representada en la Figura 2 se abre a 1 atmósfera bajo argón, debido a la influencia beneficiosa del catalizador AlCl_3 . A 110°C , se produce un efecto de embalamiento térmico. La temperatura aumenta rápidamente hasta 172°C . Se enfría la cuba y se retira el TiCl_4 remanente. Quedan en la cuba 230 g de materiales, equivalentes a la reducción de aproximadamente 116 ml de TiCl_4 , correspondientes a una eficiencia de $\sim 93\%$. El tiempo total de reacción fue 15 minutos.

10 Ejemplo 3

- Para polvos de Al con tamaño de partícula menor que 44 micrómetros, la adición de AlCl_3 a los materiales de partida permitió que la reacción transcurriera a 1 atm, dando lugar a productos intermedios adecuados para la producción de aluminuros de titanio. Por ejemplo, el inicio con una mixtura de 15 g de polvo de Al (< 15 micrómetros) y 15 g de AlCl_3 junto con 125 ml de TiCl_4 conduce a la formación de aproximadamente 150 g de productos intermedios ($\text{TiCl}_3 + \text{Al} + \text{AlCl}_3$) después de calentamiento a 136°C durante 1 hora. Para operación a 1 atm, la reacción entre TiCl_4 y Al sin AlCl_3 es usualmente más lenta que a alta presión en una vasija cerrada, dado que la reacción podía verse limitada entonces en su mayor parte a reacciones líquido-sólido.

- 20 Como se ha indicado anteriormente, la realización de la reacción del Paso 1 a temperaturas superiores a 220°C puede causar varias dificultades, tales como que la reacción transcurra de manera incontrolable de tal modo que la temperatura se eleve incontrolablemente, dando como resultado la formación de productos indeseables y una ralentización de la velocidad de reacción. En algunos experimentos para investigar este fenómeno, los inventores observaron una reducción parcial de TiCl_4 a TiCl_2 , cuando se producían aumentos rápidos en la temperatura medida en el reactor hasta más de 250°C . Los productos resultantes se encontraban en forma de materiales negros compactos consistentes con el aspecto físico de TiCl_2 , y este efecto estaba asociado usualmente con una reducción muy baja del TiCl_4 . La cantidad de TiCl_4 que se reducía realmente podía medirse con facilidad al final del intervalo de reacción por retirada del TiCl_4 remanente sin reaccionar, que es usualmente una cantidad significativa, dejando sólo una pequeña cantidad de materiales producto de la reacción reales.

- 25 Adicionalmente, los inventores observaron también que los materiales producto de la reacción parecían contener polvo de Al sinterizado, lo que sugería que el calor de la reacción había causado la sinterización del polvo de Al, dando como resultado disminuciones considerables en la superficie de contacto disponible para la reacción con el TiCl_4 , y reduciendo así la velocidad de reacción.

- 30 Algunos productos obtenidos al final de las reacciones que tenían lugar a temperaturas más altas contenían también cantidades significativas de TiAl_3 , lo que los hacía inadecuados para la producción de productos titanio-aluminio con una composición uniforme. En particular, para la producción de aleaciones Ti-Al con contenidos de Al bajos, la presencia de TiAl_3 en los materiales particularmente en forma de terrones hace muy difícil obtener materiales uniformes, requiriendo usualmente calentamiento prolongado y mucho procesamiento ulterior para convertirlos en una forma útil. Se observó que el calor generado por la reacción entre TiCl_4 y Al, en caso de descontrolarse, puede hacer que las temperaturas de reacción se eleven hasta un punto superior a 500°C , lo que conduce a la formación de TiAl_3 .

- 40 El Ejemplo 4 fue ilustrativo de esto:

Ejemplo 4

15 g de polvo Al < 15 micrómetros

125 ml TiCl_4 .

- 45 Estos reactivos se mezclaron en una cuba cerrada, y no se observó efecto de embalamiento térmico alguno hasta que se dejó que la temperatura de reacción alcanzara 220°C , en cuyo momento se produjo un aumento rápido en la temperatura hasta 255°C como se medía en la pared externa de la cuba. Esto fue seguido luego por una disminución rápida de la temperatura de la cuba. La cuba se mantuvo luego a 250°C durante 12 horas, después de lo cual se enfrió y finalmente se retiró el TiCl_4 remanente. Quedaban en la cuba 48 g de materiales sólidos, que tenían un aspecto negro intenso y de naturaleza muy dura. Se calculó que este resultado correspondía a la reducción de sólo 33 g de TiCl_4 .

Se supuso que tenía lugar una reacción completa entre los subcloruros de titanio en los productos intermedios resultantes, con el Al remanente como parte de un Paso 2 subsiguiente a temperatura más alta, y la cantidad total de producto que podría obtenerse al final del segundo paso a temperatura elevada sería aproximadamente 8,3 g de

Ti y 9 g de Al. Una composición de este tipo es inadecuada para la producción de aleaciones con contenido bajo de Al, y puede conducir únicamente a productos ricos en TiAl_3 después de procesamiento a 1000°C .

Los productos de reacción TiCl_3 y AlCl_3 de cualquiera de los ejemplos del Paso 1 arriba descrito se alimentan a un reactor para llevar a cabo el segundo paso de reacción a temperaturas superiores a 900°C , típicamente alrededor de 1000°C o más. La cantidad de Al en los productos intermedios puede tener que ajustarse de acuerdo tanto con el producto final requerido como con la eficiencia de la reacción. Esta cantidad se determina de acuerdo con los requerimientos estequiométricos teóricos de las reacciones en el Paso 1 y el Paso 2, y teniendo en cuenta la eficiencia de la reacción en ambos pasos. En caso necesario, se añade cierta cantidad adicional de aluminio al subcloruro de titanio en el Paso 2.

El TiCl_3 se mezcla con aluminio y se calienta luego a una temperatura superior a 900°C , de tal modo que se forma AlCl_3 en la fase gaseosa y el AlCl_3 se condensa, retirándose de la zona de reacción del reactor a una temperatura inferior a la temperatura de la zona de reacción pero superior a la temperatura de condensación de AlCl_3 . La reacción deja un polvo de Ti en la zona de reacción que contiene cierto porcentaje de aluminio, como se requiere para el producto final. En una realización, la retirada del cloruro de aluminio de la zona de reacción desplaza el equilibrio de la reacción en dirección hacia delante, es decir hacia la formación de cloruro de aluminio y compuestos metálicos Ti-Al (y otros productos que dependen de las condiciones de reacción y los componentes). En general, la vasija de reacción utilizada está configurada para permitir que el cloruro de aluminio se retire continuamente y se condense en una región alejada de la zona de reacción de la mezcla de cloruro de titanio y aluminio.

El Paso 2 se ilustra utilizando la reacción simplificada $\text{TiCl}_3 + (1+x)\text{Al} \rightarrow \text{Ti-Al}_x + \text{AlCl}_3$, y está basado fundamentalmente en reacciones sólido-sólido entre TiCl_3 y compuestos de Al. Sin embargo, a temperatura superior a 600°C , en la que los subcloruros de titanio pueden descomponerse y sublimar dando como resultado la presencia de especies gaseosas de $\text{TiCl}_{4(g)}$, $\text{TiCl}_{3(g)}$ y $\text{TiCl}_{2(g)}$, pueden producirse reacciones gas-sólido entre estas especies y compuestos basados en Al en los materiales sólidos. Por esta razón, el Paso 2 se lleva a cabo mejor usualmente a una temperatura de 1000°C o más, a fin de dar lugar a productos más consistentes. Aparte de cualquier otra cosa, el Paso 2 es demasiado lento cuando se lleva a cabo a 600°C , siendo mejores temperaturas más altas.

Para la producción de Ti-Al gamma, la cantidad relativa (masa) de Al a TiCl_3 debería ser igual a 0,35 suponiendo una eficiencia de 100%. De ello se sigue que para M_{TiCl_3} , se necesita una cantidad de polvo de Al igual a $0,35 M_{\text{TiCl}_3}$ a fin de producir TiAl estequiométrico. Para la clase de aluminuros que incluyen Ti_3Al , Ti-Al y TiAl_3 , las pérdidas de cloruros de titanio debidas a evaporación y/o descomposición son mínimas. El rendimiento del proceso, definido aquí como la ratio de la cantidad de Ti en los productos finales a la cantidad de Ti en los materiales intermedios de TiCl_3 , es mayor que 90% como puede verse en la Figura 3. La Figura 3 muestra la composición de los productos finales en función del contenido de Al en los materiales de partida utilizando polvo de Al con un tamaño de partícula menor que 15 micrómetros. Los rendimientos correspondientes se indican también en ella. Para estos resultados, el peso total de los materiales de partida era menor que 5 g y los experimentos se llevaron a cabo en una modalidad por lotes utilizando un tubo de cuarzo.

En los procesos arriba descritos, es posible incluir fuentes de otros materiales para obtener productos de composición deseada. Por ejemplo, estos materiales fuente pueden incluir cloruro de vanadio (VCl_4) y subcloruros de vanadio, tales como tricloruro de vanadio (VCl_3) y/o dicloruro de vanadio (VCl_2), y los productos pueden incluir compuestos titanio-aluminio-vanadio, por ejemplo Ti-6Al-4V (es decir un titanio con 6% de aluminio y 4% de vanadio, que debido a su composición tiene propiedades metálicas mejoradas tales como mejor resistencia a la termofluencia y resistencia a la fatiga, y capacidad para soportar temperaturas de operación más altas).

Para la producción de Ti-6Al % en peso, la cantidad relativa de Al a TiCl_3 antes del Paso 2 tiene que ser inferior a 1, como se ilustra en los resultados de la Figura 3. Por ejemplo, para Ti-6Al, la ratio $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_3]$ es aproximadamente 0,5, lo que sugiere que son necesarios 0,0875 g de polvo de Al por cada gramo de TiCl_3 . De ello se sigue que para este ejemplo particular de una aleación que contenga 6% en peso de Al, la ratio $[\text{Al}]/[\text{TiCl}_3]$ tiene que ser igual a 0,5 a medida que los materiales avanzan hacia la región de alta temperatura a alrededor de 1000°C . Los productos intermedios que contienen más de $0,0875 M_{\text{TiCl}_3}$ no pueden utilizarse para producir la aleación con bajo Al requerida.

Para la producción de Ti-6Al-4V, pueden añadirse VCl_4 , VCl_3 o VCl_2 a los materiales antes del Paso 1. Alternativamente, pueden añadirse VCl_3 o VCl_2 a los productos intermedios antes del calentamiento en el Paso 2. Fuentes de otros materiales para obtener productos intermetálicos deseables pueden incluir haluros de cromo (v.g., CrCl_2) y los productos pueden incluir compuestos titanio-aluminio-cromo. Puede añadirse también haluro de niobio (v.g. NbCl_5) como material de partida a fin de producir compuestos titanio-aluminio-niobio-cromo, por ejemplo Ti-48Al-2Nb-2Cr.

Pueden incluirse aditivos de aleación en las zonas de reacción en cualquiera (o ambos) del Paso 1 o el Paso 2. Por ejemplo, estos productos químicos sólidos pueden mezclarse con el TiCl_3 -Al- AlCl_3 obtenido al final del Paso 1, antes del calentamiento a 1000°C . Un gran número de otros compuestos son adecuados para inclusión en este punto. Por ejemplo, los inventores han podido introducir carbono en TiAl gamma hasta un nivel tan bajo como 0,2% atómico de dos maneras diferentes: (i) a través de CCl_4 líquido en el Paso 1 y (ii) a través de Cl_6 en el Paso 2. El carbono es uno de los elementos más difíciles de alear con el titanio debido a su baja solubilidad, inferior a 0,5% atómico.

Además de las fuentes ya mencionadas (tales como haluros, sub-haluros, elementos puros u otros compuestos que incluyen el elemento) de otros elementos adecuados como aditivos de aleación pueden contener circonio, silicio, boro, molibdeno y tántalo, y los productos del método gradual son compuestos titanio-aluminio que incluyen uno o más de estos elementos, siendo posiblemente algunos de ellos en sí mismos aleaciones "nuevas", no conocidas con anterioridad. Los productos del método gradual pueden encontrarse también en la forma de aleaciones y compuestos intermedios titanio-(elemento seleccionado).

Un diagrama esquemático de un reactor para realización del paso de alta temperatura, Paso 2, del proceso gradual se muestra en la Figura 4. Este reactor se encuentra en la forma de un reactor tubular de acero inoxidable (30) que está posicionado parcialmente dentro de un horno de alta temperatura (32) capaz de calentar la sección central del tubo a 1000°C. Los productos pulverizados de haluro metálico pulverizado (tal como $TiCl_3$) y aluminio procedente de la reacción del Paso 1 se alimentan por un extremo (34) del reactor tubular (30) por medio de un alimentador de tornillo rotativo (36) que está situado por debajo de una válvula (38) que está localizada en la base de la versión particular de la cuba de reacción del Paso 1 (40) que se muestra. El alimentador de tornillo (36) puede funcionar para mezclar entre sí el haluro metálico pulverizado y el aluminio de tal manera que el aluminio sin reaccionar se distribuya de modo sustancialmente uniforme en la mixtura resultante, especialmente si se añade en dicho punto aluminio adicional. Éste es también un lugar adecuado para incorporar en la mezcla cualesquiera fuentes de otros elementos que vayan a incluirse en el producto metal-aluminato del Paso 2 (tales como haluros, sub-haluros, elementos puros u otros compuestos que incluyan el elemento, etc.). El alimentador de tornillo (36) suministra producto de la reacción del Paso 1 como materiales de alimentación para el Paso 2 a través de un conducto (42) y una entrada de reactivos en el reactor tubular de acero. La entrada de reactivos se encuentra en la forma de un orificio (44) localizado en una superficie superior del tubo de acero. El orificio está localizado en una reacción extrema relativamente más fría (34) del reactor tubular (30) que no está rodeada por el horno de alta temperatura, y en la cual la temperatura es sólo aproximadamente 300°C.

Una vez en el interior del reactor tubular (30), los reactivos de alimentación haluro metálico y aluminio se desplazan luego dentro del reactor de manera unidireccional desde la región del extremo más frío (34) del tubo hacia la zona de reacción caliente (46) (conocida en esta memoria como la segunda zona de reacción) que está localizada en dicha región del tubo situada dentro del horno de alta temperatura (32). El movimiento unidireccional de los sólidos tiene lugar de izquierda a derecha del reactor tubular (30) como se muestra en la Figura 4. En este punto, los reactivos de alimentación se calientan y se convierten gradualmente en los productos de reacción del Paso 2 de un compuesto titanio-aluminio y $AlCl_3$. El movimiento de los reactivos de alimentación y/o los productos de reacción de manera unidireccional en el interior del reactor (30), de tal manera que atraviesan la región del horno (46) y alcanzan el otro extremo más frío (opuesto) del tubo (48), se realiza utilizando un aparato móvil. Una forma de este aparato móvil se muestra en la Figura 4 en forma de un rastrillo (50) que tiene una serie de salientes espaciadas en forma de rascadores (52). Los rascadores (52) del rastrillo (50) son discos semicirculares de molibdeno (o acero inoxidable), fijados cada uno a una varilla (54) que se extiende a lo largo del eje del reactor tubular (30). En la realización particular utilizada, el rastrillo (50) tiene una serie de 23 rascadores (52) separados cada uno de un rascador adyacente a una distancia de 40 mm. Los materiales introducidos en el reactor tubular (30) se mueven por la operación del rastrillo (50) de manera alternativa a fin de desprender por rascado cantidades de los reactivos de alimentación y/o los productos de la reacción a lo largo del suelo (56) del reactor tubular (30). Durante el uso, el rastrillo (50) es arrastrado axialmente hacia fuera en una dirección (hacia la derecha en la Figura 4) y los 23 rascadores (52) están orientados en sentido descendente de tal modo que cada rascador (52) puede desplazar una cantidad discreta de los reactivos sólidos de alimentación y/o los productos sólidos de la reacción una distancia corta a lo largo del suelo del reactor (56). A medida que los rascadores alcanzan cada uno su recorrido de desplazamiento máximo predeterminado a lo largo del suelo del reactor tubular de 40 mm, se pone en rotación la varilla (54), haciendo girar así los rascadores (52) de tal modo que los mismos se orientan luego cada uno de ellos verticalmente hacia arriba. En esta posición, los rascadores (52) pueden ser impulsados luego axialmente hacia el interior del reactor (30) (en dirección hacia la izquierda en la Figura 4) en una distancia de desplazamiento de retorno de 40 mm sin estar en contacto con los reactivos sólidos de alimentación y/o los productos sólidos de la reacción que están localizados en el suelo del reactor (56). La varilla (54) se hace girar luego de tal modo que los rascadores (52) se orientan una vez más verticalmente hacia abajo y vuelven a su posición de partida.

El proceso de desplazamiento del rastrillo (50) y sus rascadores (52) puede repetirse después de manera alternativa, permitiendo una transferencia discreta de materiales desde la boca de entrada del reactor (44) hacia su salida de sólidos. Cuando el rastrillo (50) está operando en un movimiento alternativo continuo, el flujo de materiales a lo largo del reactor (30) puede considerarse continuo en líneas generales. La frecuencia de estos movimientos determina el tiempo de residencia para los materiales a alta temperatura en el interior del reactor (30), dependiendo del producto final requerido. La temporización, la velocidad y la frecuencia de estos movimientos están controladas automáticamente por un sistema de control. Este sistema utiliza una computadora que puede estar conectada a un sistema de monitorización que vigila cierta propiedad física del reactor o de los productos de reacción a fin de maximizar la eficiencia de la reacción del Paso 2.

El movimiento de los sólidos dentro de la configuración del reactor representada en la Figura 4 puede resolver problemas asociados con el comportamiento de $TiCl_x$ y Al a temperaturas altas. Los inventores han observado que cuando los materiales reactivos de alimentación se calientan a una temperatura situada alrededor de 700°C, los

mismos pueden tender a sinterizarse en terrones mayores, impidiendo el movimiento de los materiales a lo largo de la segunda zona de reacción (46) hacia la salida del producto sólido de reacción. La disposición de los rascadores (52) representada en la realización de la Figura 4 resuelve este problema dado que el polvo se desplaza físicamente a lo largo de la longitud del reactor tubular (30), promoviendo también el rascado y el desplazamiento la mezcla de los reactivos de alimentación sólidos y la disgregación de cualesquiera terrones sinterizados, proporcionando también con ello un producto de reacción más consistente.

El sistema de rascadores descrito en esta memoria está orientado únicamente a ilustrar el concepto de operación continua o generalmente continua, pudiendo utilizarse también diseños diferentes. En realizaciones adicionales, el aparato móvil puede presentarse en otras formas, por ejemplo como una cinta transportadora o una barrena (alimentador de tornillo) o un horno rotativo, con tal que en cada una de estas formas los reactivos de alimentación y/o los productos sólidos de la reacción puedan desplazarse en el interior del reactor y a lo largo de una segunda zona de reacción.

Una vez que el rastrillo (50) ha desplazado los reactivos de alimentación y/o los productos sólidos de reacción a lo largo del suelo del reactor (56) y a lo largo de la segunda zona de reacción (46), los productos sólidos de la reacción de un polvo de aleación titanio-aluminio pueden descargarse de manera generalmente continua fuera de la región extrema del tubo del reactor y caer a lo largo de un conducto en pendiente o embudo (58) hasta un recipiente de producto (60).

El gas inerte fluye a baja velocidad a lo largo del reactor tubular (30) en una dirección que es opuesta al movimiento de reactivos de alimentación sólidos y/o los productos sólidos de la reacción a lo largo del reactor tubular (30). La velocidad del flujo de gas utilizada a lo largo del reactor es suficiente para impedir el flujo por difusión de especies gaseosas basadas en cloro (tales como AlCl_3) en la dirección del flujo de sólidos. Los gases entran en el tubo a través de la boca del extremo de entrada (62) y fluyen a lo largo de la segunda zona de reacción (46) dentro del reactor tubular (30) saliendo por una abertura (64) localizada cerca de la boca de entrada de los reactivos de alimentación sólidos (44), como se muestra en la Figura 4. Estos gases, que incluyen $\text{AlCl}_3(\text{g})$ y $\text{TiAl}_3(\text{g})$ sin reaccionar junto con la corriente de gas inerte, siguen su camino a través de la abertura de salida de gases (64) entrando en una zona de condensación dentro de una vasija de condensación, que se representa en la Figura 4 en forma de un tubo condensador (66) que se extiende verticalmente hacia arriba desde el reactor tubular (30). El tubo condensador (66) está provisto de un sistema de refrigeración para controlar la temperatura interior del tubo por encima de 250°C , con lo que el $\text{AlCl}_3(\text{g})$ no se condensa sino que se mantiene en forma gaseosa (la condensación ocurre por debajo de aproximadamente 200°C). Sin embargo, el $\text{TiCl}_3(\text{g})$ se condensará por debajo de 430°C , por lo que la corriente de gas que sale del tubo condensador (66) comprenderá $\text{AlCl}_3(\text{g})$ y gas inerte, y el haluro o subhaluros metálico(s) que pueden haber estado presentes en la corriente de gas (tales como $\text{TiCl}_3(\text{g})$ y $\text{TiCl}_4(\text{g})$, en su caso) se condensarán en el interior del tubo condensador (66). En una forma, el tubo condensador (66) está provisto de un sistema de refrigeración para controlar la temperatura interior del tubo en cualquier valor comprendido entre aproximadamente por encima de 250°C y aproximadamente por debajo de 430°C . El tubo condensador puede estar provisto también de una serie de deflectores internos que recogen las partículas finas de subcloruros de titanio que pueden ser arrastradas fuera del reactor tubular (30) por la corriente de gas.

El polvo resultante de $\text{TiCl}_3(\text{s})$ condensado se devuelve luego directamente al reactor tubular para mezclarlo nuevamente con los materiales de alimentación de aluminio y $\text{TiCl}_3(\text{s})$. Esto se realiza utilizando un dispositivo rascador interno en forma de un pistón (68) que puede moverse axialmente de manera alternativa dentro del interior del tubo condensador (66) para desalojar el $\text{TiCl}_3(\text{g})$ condensado o depositado, localizado en las paredes interiores o los deflectores de pared del mismo. El material desalojado cae luego de nuevo hacia la parte inferior del reactor tubular (30) para ser reciclado. El material desalojado se mezcla con materiales de alimentación nuevos que se alimentan al reactor tubular (30) y se hace pasar luego a la zona del reactor (46) por movimiento del rastrillo (50).

Los gases que escapan del tubo condensador, con inclusión de $\text{AlCl}_3(\text{g})$ junto con la corriente de gas inerte, pasan luego a través de una vasija de recogida de haluro de aluminio separada (70) que está configurada de modo que opere a una temperatura inferior a la temperatura de condensación de $\text{AlCl}_3(\text{g})$. Esta vasija de recogida (70) opera típicamente a la temperatura ambiente, o por debajo de 50°C . En ella, el $\text{AlCl}_3(\text{s})$ se extrae en forma de polvo mientras que la corriente gaseosa remanente se procesa pasando por un lavador de hidróxido de sodio antes del reciclo del gas inerte (tal como helio o argón), o se libera a la atmósfera. La configuración física de la vasija de recogida (70) significa que no hay posibilidad alguna de que el $\text{AlCl}_3(\text{g})$ o $\text{AlCl}_3(\text{s})$ condensado vuelva a entrar en el tubo condensador de $\text{TiCl}_3(\text{s})$ (66) o en el reactor tubular (30). De este modo, puede retirarse continuamente AlCl_3 del tubo del reactor, pero virtualmente no se producirá pérdida alguna de titanio del sistema.

Como ya se ha mencionado, se alimenta $\text{TiCl}_3\text{-Al}$ en un extremo del tubo del reactor (30) y los rascadores (52) del rastrillo desplazan estos materiales de alimentación hacia la salida del polvo de producto de alimentación (58) localizada en el extremo opuesto (48) del tubo del reactor (30), pasando por la región central del reactor (la segunda zona de reacción (46)) a una temperatura de 1000°C o más. A medida que transcurre la reacción entre TiCl_3 y Al , se produce AlCl_3 en fase gaseosa y es arrastrado por la corriente de gas inerte hacia la salida de gas en la que se recoge como se ha descrito anteriormente. Cantidades muy pequeñas de tetracloruros de titanio (TiCl_4) que pueden formarse en el reactor debido a la descomposición de subcloruros de titanio pueden reaccionar con polvo de Al en el horno a medida que estos materiales avanzan hacia la salida del producto. En las Figuras 5 y 6 los inventores han

presentado cálculos teóricos que demuestran que, para el método descrito en esta memoria, las pérdidas de cloruros de titanio son pequeñas. Los subcloruros de titanio gasificados que emanan de la región de alta temperatura en la zona de reacción (46) del reactor tubular (30) se condensan de nuevo a medida que avanzan hacia la o las secciones de baja temperatura del reactor (34), donde aquéllos se mezclan de nuevo con la corriente de materiales de alimentación $TiCl_3$ y Al que se desplazan en la dirección opuesta.

En realizaciones adicionales, la zona de condensación puede ser distinta de una vasija de condensación separada. En lugar de encontrarse en la forma de un tubo condensador externo, la zona puede comprender una porción de temperatura controlada del techo interno del tubo del reactor, por ejemplo en la región "más fría" en el extremo (34) del tubo más próxima al área de entrada del material de alimentación (42, 44). Una configuración de este tipo permitiría también el retorno directo de $TiCl_3$ condensado al reactor tubular para su mezcla con los materiales de alimentación del Paso 2.

El tiempo de residencia del material en la segunda zona de reacción en el tubo del reactor está determinado por la composición y las propiedades de los productos finales requeridos. Para los aluminuros de titanio con un contenido de Al relativamente alto, se requiere sólo un tiempo de residencia corto a $1000^\circ C$. En contraste, para los productos pulverizados con contenido bajo de Al, tales como Ti-6Al, existe un exceso de subcloruros de titanio que precisa ser separado del polvo antes de avanzar hacia la salida. Como resultado, se requiere más calor y el material precisa permanecer más tiempo a $1000^\circ C$ a fin de minimizar el contenido de cloro en los materiales procesados.

Típicamente, la atmósfera gaseosa en cualquiera de las reacciones del Paso 1 y el Paso 2 es un gas inerte, tal como argón, helio, neón, o xenón. Los gases reactivos tales como metano u oxígeno son indeseables dado que los mismos pueden reaccionar químicamente con la mixtura dando como resultado otros productos. Debe indicarse que las reacciones pueden conducirse también en ausencia de una atmósfera gaseosa (v.g. a vacío). En el Paso 2, dado que el flujo de calor en el tubo del reactor tiene lugar principalmente por conducción desde las paredes del tubo del reactor hacia la región interna en la que están localizados los materiales de alimentación y los productos de reacción, los autores de la invención han encontrado también que por operación del reactor tubular utilizando un flujo de gas inerte que comprende una cantidad de helio (en lugar de, por ejemplo, argón), el tiempo de residencia en el reactor puede reducirse por un factor superior al 5, hasta un tiempo de residencia inferior a unos pocos minutos. Esta disminución puede adscribirse principalmente a la alta conductividad térmica del helio con relación al argón, que conduce a una conducción térmica mejorada. Los autores de la invención han descubierto que la cantidad de helio en la atmósfera gaseosa del Paso 2 precisa ser sólo una cantidad suficiente para aumentar la conductividad térmica en el interior de la zona de reacción, y por consiguiente la composición total del gas no precisa ser helio, sino que puede ser una mezcla de helio y otro gas inerte tal como argón. Cuando se utiliza helio en el reactor tubular para la formación de aluminuros de titanio, el tiempo de residencia del polvo a $1000^\circ C$ puede ser inferior a 3 minutos, mientras que para Ti-6Al los inventores han medido tiempos de residencia de alrededor de 6 minutos.

Se ha demostrado que el proceso descrito en esta memoria es capaz de producir una amplia gama de aleaciones basadas en Ti-Al, que incluyen aluminuros de titanio y aleaciones con contenido de Al bajo. La composición de la aleación base requerida está determinada por las cantidades relativas de aluminio y cloruros de titanio en los materiales de partida. Para los aluminuros de titanio, la ratio es usualmente mayor que la cantidad estequiométrica requerida para la terminación de la reacción en el Paso 2, y el rendimiento asociado del proceso es típicamente superior a 90%, lo que sugiere sólo pérdidas mínimas de cloruros de titanio. Para la producción de aleaciones con un contenido bajo de Al, existe usualmente un exceso de cloruros de titanio con aleación a Al. El subcloruro se separa del polvo durante el procesamiento, y requiere recogida y reciclaje que se suman al coste de producción del material.

Las pérdidas de cloruros de titanio por la reacción del Paso 1 pueden ocurrir únicamente en forma de tetracloruro de titanio. Dado que $TiCl_4$ se condensa a la temperatura ambiente, es relativamente fácil de reciclar como parte del primer paso de reacción. Para el segundo paso a temperaturas altas, pueden producirse pérdidas de dos maneras diferentes: (i) polvos de subcloruro arrastrados en la corriente gaseosa y (ii) pérdidas por formación de $TiCl_4$ debida a descomposición de subcloruros de titanio. El primer factor de pérdidas puede minimizarse por el diseño del reactor. Los inventores han descubierto que en la utilización del reactor que se muestra en la Figura 4 las pérdidas de $TiCl_3$ son mínimas como es sugerido por el aspecto físico de los subproductos de $AlCl_3$ recogidos y por rendimiento medido del proceso. Las pérdidas debidas al escape de $TiCl_4$ pueden ser algo más problemáticas dado que pueden ser absorbidas en los cloruros de aluminio y la separación de estos dos materiales es relativamente difícil. Los inventores han encontrado también que la destilación a vacío a baja temperatura del $AlCl_3$ es capaz de separar $TiCl_4$, pero esto puede aumentar el coste de producción. La importancia de esta partida puede estimarse solamente en relación con el uso propuesto de los subproductos de $AlCl_3$. Por ejemplo, si el $AlCl_3$ va a ser reciclado para producir $TiCl_4$ como se sugiere en el proceso, entonces el problema reseñado anteriormente se reduce a pérdidas sólo mínimas de energía asociadas con la descomposición de los subcloruros de titanio en el reactor de alta temperatura. Los inventores han realizado cálculos teóricos que sugieren que: (1) a temperaturas superiores a $1000^\circ C$, no pueden existir compuestos basados en cloro en fase sólida, lo que significa que los materiales procesados a $1000^\circ C$ no deberían contener cantidad alguna de cloro residual, y (2) las pérdidas por formación de $TiCl_4$ son del orden de unas cuantas unidades por ciento, y por consiguiente no constituyen un factor de pérdidas importante.

Las Figuras 5 y 6 presentan los resultados para cálculos de la composición de equilibrio realizados para subcloruros de titanio en argón a 1 atm en el intervalo de temperatura comprendido entre 300K y 3000K. Estas figuras muestran que los compuestos sólidos que contienen cloro no pueden existir en fase sólida a temperaturas superiores a 1300K (~ 1000°C). En la Figura 4 se ve que a temperaturas superiores a 1000K, el $TiCl_3$ sólido sublima y se descompone parcialmente en $TiCl_2$ sólido y $TiCl_4$ gaseoso en una ratio $TiCl_{3(g)}:TiCl_{2(s)}:TiCl_{4(g)}$ de 1:1:1. Asimismo, se observa en la Figura 6 que a temperaturas superiores a 1100K, el $TiCl_2$ sólido se descompone para formar $TiCl_{3(g)}$, $Ti_{(s)}$, $TiCl_{2(g)}$ y $TiCl_{4(g)}$ en una ratio de (58:34:4:3). Para la configuración del reactor considerada en esta memoria descriptiva, en la que el gas inerte fluye en dirección opuesta al polvo sólido, los compuestos gaseosos basados en cloro son arrastrados con el flujo de gas lejos de la zona de reacción, dejando aleaciones Ti-Al pulverizadas exentas de cloro. Los subcloruros de titanio se condensan en algún otro lugar del reactor y se procesan de nuevo en línea, en tanto que $AlCl_3$ y $TiCl_4$ salen del reactor yendo a parar a una unidad de recogida apropiada. El $TiCl_4$ resultante en la descomposición de los subcloruros de titanio puede reaccionar ulteriormente con el polvo Al alimentado al reactor, y esto puede reducir la cantidad de $TiCl_4$ que escapa del reactor.

En la Figura 7, los inventores presentan datos de la composición de equilibrio para una mezcla de $TiCl_3/Al$ en una ratio de 1 a 0,9 correspondiente a 90% de los requerimientos estequiométricos, lo que sugiere que las pérdidas de $TiCl_4$ por descomposición de los subcloruros son menores que 1% del $TiCl_3$ de partida. Se observa también que para esta descomposición a una temperatura de 1300K, existe todavía 25% del $TiCl_3$ de partida en la fase gaseosa y, con las condiciones experimentales seleccionadas que se describen en esta memoria, sería expulsado de la zona de reacción.

En la Figura 8, los inventores presentan resultados de cálculos similares a los de la Figura 4 pero con una ratio $Al/TiCl_3$ de 0,5 a 1, correspondiente al 50% de los requerimientos estequiométricos. Estos resultados sugieren que incluso para una ratio 50% de la estequiométrica, las pérdidas de los materiales precursores por descomposición que conduce a $TiCl_4$ son menores que 2% de los materiales de partida.

Las investigaciones realizadas en una operación realizada por lotes han demostrado que la cantidad de Al con relación a $TiCl_3$ en los materiales de partida determina la composición de los productos finales obtenidos al final del Paso 2 como se ilustra por los resultados de la Figura 3. Los resultados de la Figura 3 para polvos de Al de tamaño inferior a 15 micrómetros sugieren que pueden obtenerse aleaciones de titanio con un contenido bajo de Al inferior a 6% en peso únicamente si el contenido de Al en los materiales de partida es inferior a 60% con relación a las condiciones estequiométricas normales requeridas para $TiCl_3 + Al \rightarrow Ti + AlCl_3$. El rendimiento correspondiente en un solo paso sería entonces alrededor de 50%. El exceso de $TiCl_3$ presente en los materiales de partida debe recogerse y reprocesarse. Estas cifras pueden cambiar dependiendo de la morfología y el tamaño del polvo de Al; por ejemplo, para escamas de aluminio, la ratio $[Al]/[TiCl_3]$ es aproximadamente 80%, siendo el rendimiento alrededor de 75%.

Para la configuración del reactor que se muestra en la Figura 4, el reciclo del exceso de $TiCl_3$ hace posible producir aleaciones con un contenido de Al menor que 2% en peso y con un rendimiento muy alto sin necesidad de reciclo o desproporción del exceso de cloruros, como se conoce en la técnica anterior. Esto hace que el proceso sea capaz de producir aleaciones con contenido muy bajo de Al (inferior a 2%) con rendimiento en un solo paso superior a 90%. Es asimismo posible producir compuestos titanio-aluminio con un contenido muy bajo de aluminio (hasta tan bajo como fracciones de una unidad por ciento). La configuración del reactor que se muestra en la Figura 4 permite que la reacción entre aluminio y un haluro o subhaluro metálico tenga lugar con la retirada continua del producto de reacción haluro de aluminio acompañada por el retorno continuo de haluro o subhaluro metálico condensado a la zona de reacción. De hecho esto significa que, después de cierto periodo de operación, la zona de reacción puede desarrollar una alta concentración operativa de haluro y subhaluro metálico (sea reciclado o procedente de material de alimentación nuevo) y un nivel relativamente bajo de aluminio y especies químicas que contengan aluminio, mientras que son impulsadas en dirección hacia delante por la retirada continua del producto de reacción haluro de aluminio. Esto puede conducir a la producción de un compuesto o aleación metálica(a) que tenga un contenido de aluminio muy bajo por regla general.

Esto se ilustra adicionalmente en el ejemplo siguiente: materiales de partida: 127 cc de $TiCl_4$ y 37,2 g de escamas de Al correspondientes a 90% de Al con relación a la cantidad estequiométrica total requerida para $TiCl_4 + 1,33 Al \rightarrow Ti + 1,33 AlCl_3$ y con 30 g de $AlCl_3$ como catalizador en el Paso 1. La mezcla $TiCl_4-Al-AlCl_3$ se calentó primeramente para llevar a cabo el Paso 1 que conduce a $TiCl_3 + Al + AlCl_3$ y la mezcla de sólidos resultante se alimentó luego a través del reactor de alta temperatura como se muestra en la Figura 4. El tiempo de un solo ciclo (tiempo entre el movimiento de los rascadores en el reactor) se fijó en 90 segundos para este experimento, correspondiente a un tiempo de residencia total de alrededor de 4-6 minutos en la región del reactor a una temperatura de 1000°C (sección de 15 cm de longitud). La cantidad total de polvo recogida = 42 g recogidos en tres muestras diferentes. La Figura 9 muestra los espectros XRD para estas muestras. Los subcloruros (muy probablemente $TiCl_2$) que quedaban en el reactor al final de la prueba = 10 g. Los sub-productos de $AlCl_3$ recogidos tenían un color blanco intenso, que sugería ausencia de contaminación con $TiCl_3/TiCl_2$.

La Figura 9 muestra los resultados de los espectros XRD para las muestras Ti-Al recogidas en tiempos diferentes (i) inmediatamente después de la partida en la Figura 9-a, (ii) a mitad de tiempo durante la prueba en la Figura 9-b y (iii) hacia el final de la prueba en la Figura 9-c.

- Estas Figuras muestran claramente que la intensidad de las líneas correspondientes a Ti(Al) (Al disuelto en el Ti) aumenta con relación a las líneas correspondientes a Ti_3Al , lo que sugiere que el contenido de Ti en el polvo aumenta con el tiempo. Estos resultados se confirmaron ulteriormente por análisis EDX cuantitativo que muestra que el contenido de Al para los materiales correspondientes a las Figuras 9-a, 9-b y 9-c es 8,5%, 7% y 1,5% respectivamente. Los resultados sugieren que la ratio de Al a $TiCl_3$ decrece hacia el final del experimento de acuerdo con los resultados de la Figura 3, debido a cantidades crecientes de subcloruros de titanio en la corriente de mixtura subcloruros de titanio-Al que avanza a lo largo del reactor. Esto puede ocurrir únicamente si los subcloruros evaporados de la zona de alta temperatura hacia la región central del reactor se condensan de nuevo a medida que pasan a lo largo de la región de temperatura baja en la dirección de salida del gas.
- 5
- 10 Haciendo referencia nuevamente a la Figura 1, cualquier tricloruro de aluminio (8) formado como un sub-producto del Paso 2 puede utilizarse para otros propósitos. Parte del $AlCl_3$ puede utilizarse para catalizar la reacción del Paso 1. Un sub-producto de este tipo puede someterse también a electrólisis para producir aluminio y cloro (el aluminio puede realimentarse al Paso 1). Ventajosamente, de acuerdo con una realización de la presente invención, el tricloruro de aluminio puede reciclarse para producir tetracloruro de titanio por reacción del $AlCl_3$ con la mena de titanio (rutilo u óxido de titanio (9)), produciendo tetracloruro de titanio (10) y óxido de aluminio (13). El óxido de aluminio producido por este proceso puede venderse o someterse a electrólisis para producir materia prima aluminio, que puede añadirse a los materiales de alimentación en este proceso.
- 15
- Los métodos descritos en esta memoria pueden utilizarse también para la producción de metales y aleaciones metálicas por mezcla de haluro metálico o una mixtura de haluros metálicos (cloruros, bromuros, yoduros y fluoruros) y realización del proceso descrito anteriormente en esta memoria para el material de alimentación $TiCl_4$. Por ejemplo, pueden producirse circonio y aleaciones de circonio utilizando los mismos procedimientos descritos anteriormente para Ti y aleaciones de Ti respectivamente. Para los productos basados en circonio, el material de partida es cloruro de circonio. Puede producirse titanio metálico por el proceso anterior después de un reciclo extenso de los cloruros de titanio.
- 20
- 25 En otras realizaciones adicionales, agentes reductores distintos de aluminio que pueden utilizarse posiblemente con un subhaluro metálico para producir un compuesto metálico pueden incluir cinc, magnesio, sodio u otros metales análogos.
- El presente método puede utilizarse para la producción de polvos con un tamaño de partícula controlado de diversas composiciones que incluyen compuestos de metal puro, óxidos, nitruros o elementos tales como vanadio y circonio, como se ha descrito arriba para el titanio.
- 30
- Se considera que las modificaciones y variaciones que serían evidentes para un destinatario experto están dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método gradual de producción de compuestos o aleaciones titanio-aluminio, que comprende un primer paso de:
 - 5 - reducir una cantidad de cloruro de titanio (TiCl_4) con una cantidad de aluminio a una temperatura inferior a 200°C para desencadenar reacciones que conducen a la formación de productos de subcloruro(s) de titanio y cloruro de aluminio (AlCl_3) en una primera zona de reacción; seguido por un segundo paso de:
 - 10 - mezclar dichos productos, con adición de más aluminio en caso requerido, y calentar la mixtura en una segunda zona de reacción a una temperatura superior a 900°C para formar AlCl_3 en fase gaseosa, y producir un producto final de reacción de los compuestos o aleaciones titanio-aluminio;
 - en donde en el primer paso el aluminio se mezcla con una cantidad de cloruro de aluminio (AlCl_3) que actúa como catalizador para la reacción entre cloruro de titanio y aluminio.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el primer paso se conduce con una cantidad en exceso de aluminio presente para reducir la totalidad del cloruro de titanio (TiCl_4) a fin de formar dichos productos de subcloruro(s) de titanio y cloruro de aluminio (AlCl_3).
- 15 3. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el o los subcloruros de titanio y/o cloruro de titanio que escapa(n) de la primera zona de reacción se condensa(n) a una temperatura diferente de la correspondiente a la zona de reacción y vuelven a la primera zona de reacción.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el segundo paso está dispuesto para que un flujo generalmente continuo de reactivo(s) de alimentación sólido(s) y/o producto(s)
 - 20 final(es) sólidos de la reacción atraviese la segunda zona de reacción.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el segundo paso está dispuesto para movimiento unidireccional de uno o más reactivos sólidos de alimentación y/o uno o más productos finales sólidos de la reacción a lo largo de la segunda zona de reacción, y dispuesto para hacer pasar un flujo de una atmósfera gaseosa inerte a lo largo de la segunda zona de reacción en dirección opuesta al movimiento
 - 25 del o de los reactivos sólidos de alimentación y/o el o los productos finales sólidos de la reacción.
6. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende también el paso de introducir una fuente de uno o más elementos.
7. Un método de acuerdo con la reivindicación 6, en el cual el o cada uno de los elementos se selecciona del grupo que comprende cromo, niobio, vanadio, circonio, silicio, boro, molibdeno, tántalo y carbono, y productos de dicho método incluyen compuestos o aleaciones titanio-aluminio que incluyen uno o más de estos elementos.
- 30 8. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el aluminio se añade en la forma de un polvo o escamas que tienen un tamaño máximo aproximado menor que aproximadamente 50 micrómetros en una dimensión.
9. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual el aluminio se encuentra
 - 35 en la forma de un polvo o escamas de un tamaño máximo aproximado mayor que aproximadamente 50 micrómetros, y el método comprende el paso de moler el polvo o escamas de aluminio para reducir el tamaño o escamas de aluminio en al menos una dimensión.
10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual el primer paso de reducción de una cantidad de cloruro de titanio con una cantidad de aluminio para formar productos de uno o más subcloruros de titanio y cloruro de aluminio se lleva a cabo al menos en parte en un molino.
- 40 11. Un reactor dispuesto para uso en la reacción de aluminio con uno o más subcloruros de titanio para producir un compuesto o aleación titanio-aluminio, comprendiendo el reactor:
 - una vasija de reacción alargada (30) que comprende en un extremo una entrada de reactivos de alimentación (44) a lo largo de la cual aluminio, uno o más subcloruros de titanio y, opcionalmente, cualquiera
 - 45 de una o más fuentes de otros elementos a incluir en el compuesto o aleación titanio-aluminio, pueden alimentarse a la vasija de reacción (30), una salida de producto de reacción (58) en un extremo distal de la vasija de reacción de la cual puede recogerse el compuesto o aleación titanio-aluminio, un aparato móvil (50) dispuesto para mover el aluminio y el o los subcloruros de titanio, así como cualesquiera productos sólidos de la reacción, en un flujo generalmente continuo a lo largo de la vasija de reacción (30) desde la entrada de los reactivos de alimentación (44) a la salida del producto de reacción (58), y un calentador (32) adyacente a la
 - 50 vasija de reacción para calentar la vasija de reacción (30) a una temperatura superior a 900°C a fin de que el o los subcloruros de titanio y aluminio puedan reaccionar para formar el compuesto o aleación titanio-aluminio mientras se desplazan desde la entrada de los reactivos de alimentación (44) a la salida del producto de la reacción (58); y
 - 55 - un condensador (66) dispuesto durante el uso para recibir sustancias gaseosas procedentes de la vasija de reacción y operar a una temperatura menor que la temperatura en la vasija de reacción de tal modo que

cualquier o cualesquiera subcloruros de titanio gaseosos que escapan de la vasija de reacción (30) pueden ser condensados en el condensador (66) y devueltos a la vasija de reacción (30).

- 5 12. Un reactor de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual el condensador (66) comprende una vasija de condensación (66) que está dispuesta en comunicación fluida con la vasija de reacción (30), comprendiendo la vasija de condensación (66) una pluralidad de deflectores internos para condensación y deposición de cloruro o subcloruro de titanio particulado.
- 10 13. Un reactor de acuerdo con la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el cual el condensador (66) está dispuesto también de tal modo que se encuentra en comunicación fluida con una vasija de recogida de cloruro de aluminio (70), estando dispuesta la vasija de recogida de cloruro de aluminio (70) de tal modo que el cloruro de aluminio atraviesa el condensador (66) y se condensa separadamente en la vasija de recogida (70) de tal modo que no se devuelve a la vasija de reacción (30) por la vía del condensador (66).
14. Un reactor de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual está dispuesto un flujo unidireccional de gas para pasar consecutivamente a lo largo de la vasija de reacción (30), el condensador (66) y la vasija de recogida de cloruro de aluminio (70).
- 15 15. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en el cual el aparato móvil (50) está dispuesto para mezclar los reactivos sólidos y/o los productos sólidos de reacción durante el movimiento en el interior del reactor y a través de la vasija de reacción (30).
- 20 16. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el cual el aparato móvil (50) comprende un rastrillo (50) con una pluralidad de salientes rascadores (52) espaciados a lo largo de un eje (54), siendo operativo el rastrillo (50) de manera alternativa para desplazar por rascado cantidades discretas de los reactivos sólidos y/o los productos sólidos de la reacción a lo largo del suelo (56) del reactor.
- 25 17. Un reactor de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual el rastrillo (50) está dispuesto para ser arrastrado en una dirección a fin de desplazar cantidades discretas de los reactivos sólidos y/o los productos sólidos de reacción una distancia corta a lo largo del suelo del reactor, y para orientarse después de tal modo que se mueva en una dirección opuesta a la primera dirección sin contacto con dichos reactivos sólidos y/o productos sólidos de la reacción.
18. Un reactor de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en el cual el aparato móvil (50) comprende uno de una cinta transportadora, una barrena (o alimentador de tornillo) y un horno rotativo.

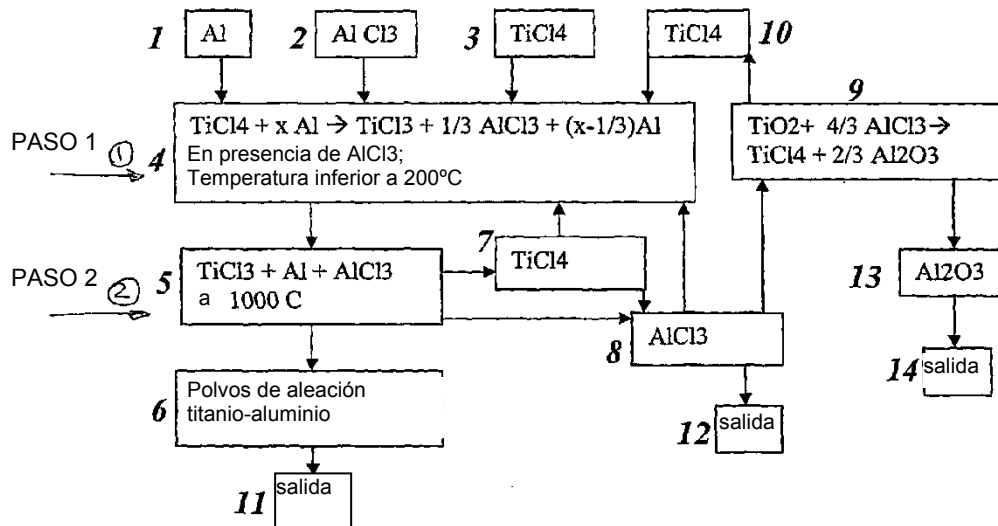


Figura 1: Un diagrama esquemático que muestra los diversos pasos del proceso

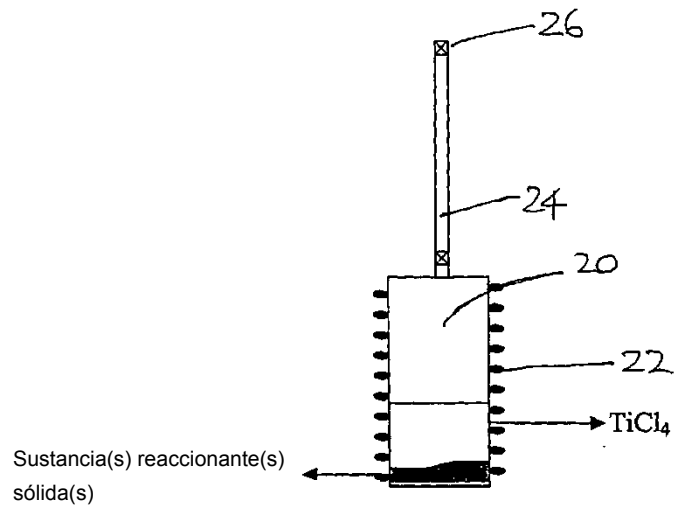


Figura 2: Un diagrama esquemático de una cuba para producción de $TiCl_3$

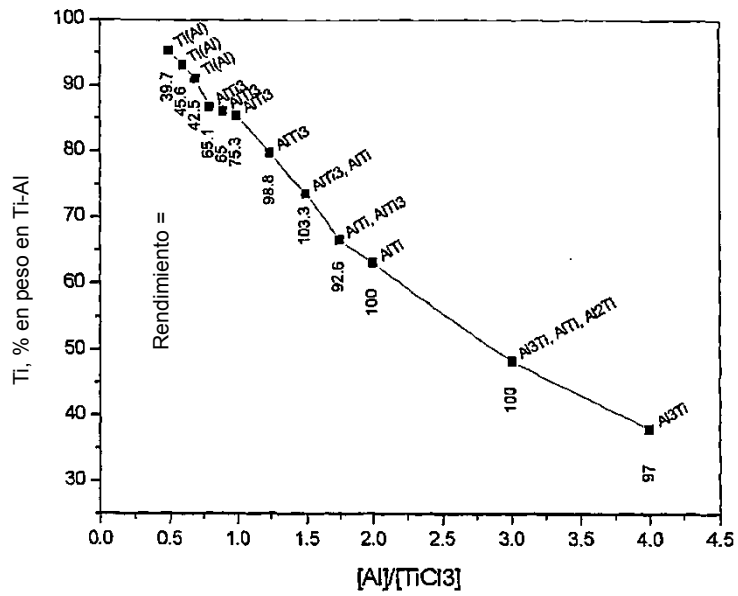


Figura 3: Concentración de Ti (en % en peso) en los polvos Ti-Al producidos utilizando un polvo fino de Al de partida (<15 μm) en función de la ratio [Al]/[TiCl₃]. Se muestran también los rendimientos y fases identificadas en los productos.

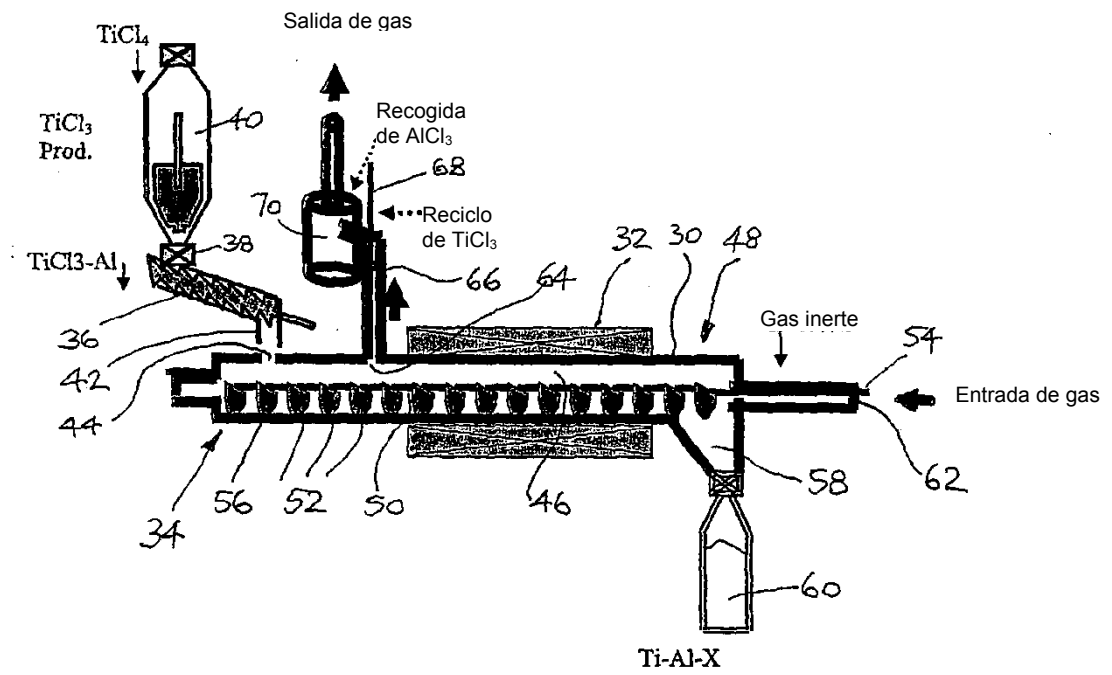


Figura 4: Un diagrama esquemático del sistema de producción continuo

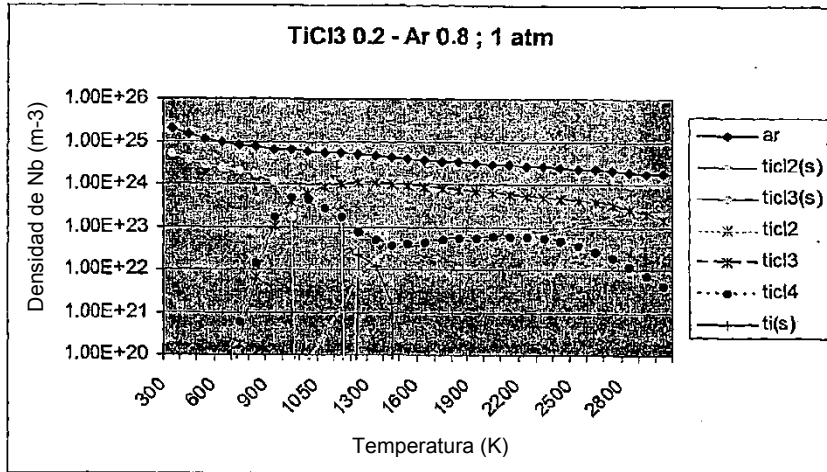


Figura 5: Composición calculada de $TiCl_3$ bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000 K

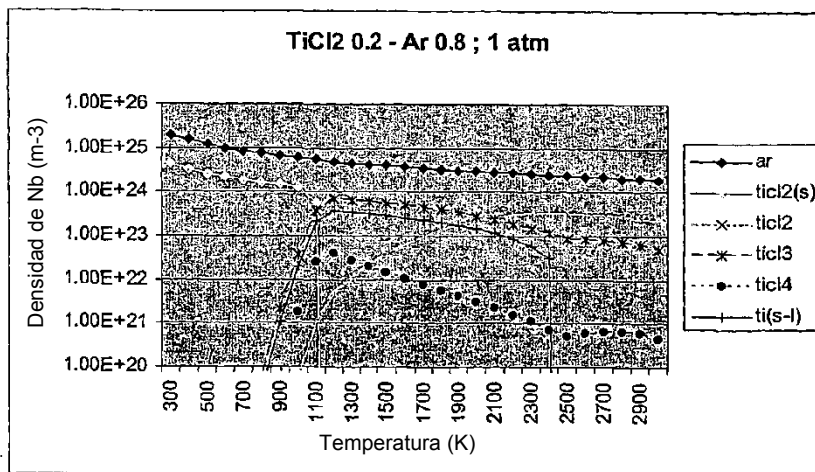


Figura 6: Composición calculada de $TiCl_2$ bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000 K

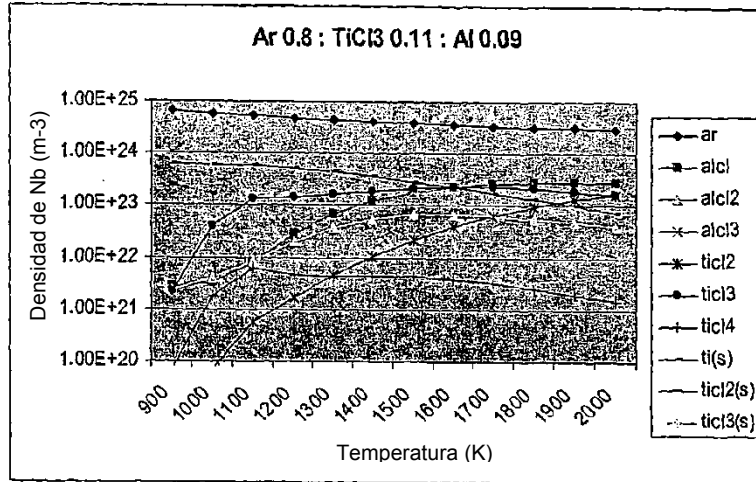


Figura 7: Composición calculada de $TiCl_3$ -Al bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000 K. $[Al]/[TiCl_3]=0,82$.

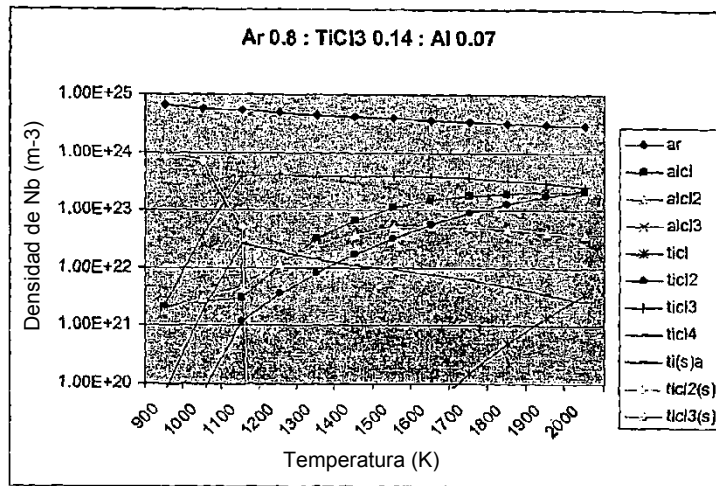


Figura 8: Composición calculada de $TiCl_3$ -Al bajo argón a 1 atm en un intervalo de temperatura hasta 3000 K. $[Al]/[TiCl_3]=0,5$.

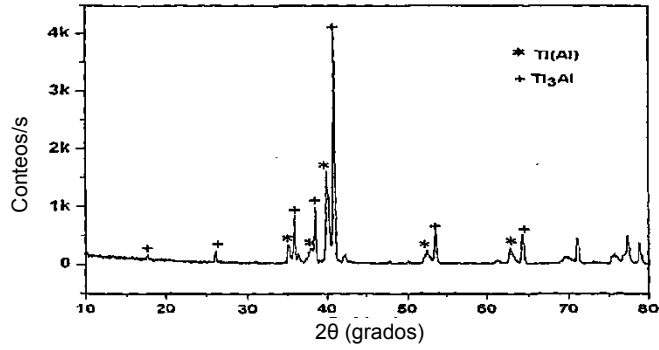


Figura 9-a: Espectro XRD obtenido al principio de la operación (8,5% en peso de Al), partiendo de 127 ml de $TiCl_4$ y 37,2 g de escamas de Al.

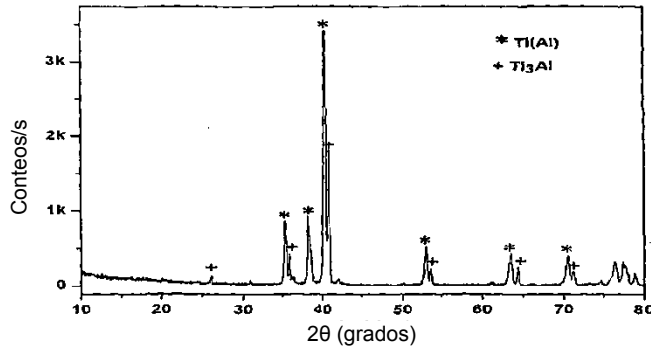


Figura 9-b: Espectro XRD obtenido a mitad de la operación (7% en peso de Al), partiendo de 127 ml de $TiCl_4$ y 37,2 g de escamas de Al.

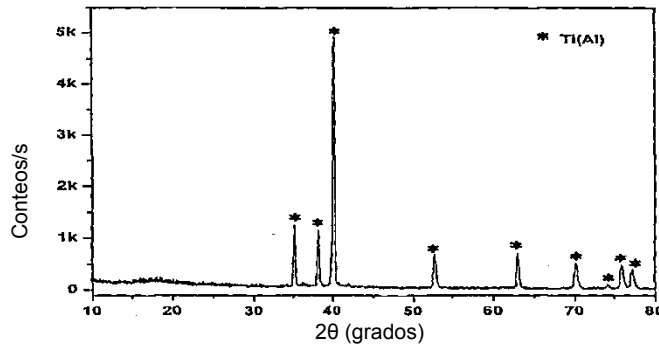


Figura 9-c: Espectro XRD obtenido al final de la operación (1,5% en peso de Al), partiendo de 127 ml de $TiCl_4$ y 37,2 g de escamas de Al.