

PROCESOS DE PRODUCCION DE FLUORUROS METÁLICOS A PARTIR DE CLORUROS

Cristina Guibaldo, Georgina De Micco, Ana E. Bohé

Av. Bustillo 9500, Centro Atómico Bariloche, 8400 S.C. de Bariloche, Río Negro, Argentina. demiccog@cab.cnea.gov.ar

Resumen

En el marco de un proyecto de la Comisión Nacional de Energía Atómica se están estudiando métodos alternativos de producción de fluoruros metálicos a partir de cloruros u óxidos. Como una posible vía se propone un proceso de ciclo abierto que involucra la fluoración de cloruros metálicos utilizando agentes fluorantes de menor reactividad y peligrosidad que el flúor gaseoso, como por ejemplo fluoruros metálicos. En el proceso cíclico propuesto, el óxido que contiene el metal cuyo fluoruro se desea obtener se transformaría en cloruro (por cloración directa con Cl_2 por vía seca, o alternativamente con HCl por vía húmeda o seca), y posteriormente el cloruro formado se transformaría en fluoruro por reacción con otro fluoruro metálico. Como producto del ciclo se obtendrían residuos clorados de bajo impacto ambiental, tales como CaCl_2 o NaCl .

El estudio de las reacciones de fluoración de metales tales como Molibdeno, Vanadio, Tungsteno, o tierras raras tales como, Lantano, Cerio y Neodimio tiene aplicaciones en campos como la metalurgia extractiva, por ejemplo en la producción de TiO_2 a partir de minerales de baja ley como ilmenita, y en almacenamiento de energía donde se está estudiando la utilización de dispositivos con electrodos que contienen materiales fluorados tales como oxifluoruros y fluoruros metálicos.

En una primera instancia, para el desarrollo de los sistemas experimentales a utilizar y el estudio de las reacciones involucradas en los ciclos propuestos, se utiliza molibdeno. En el presente trabajo se discuten los resultados correspondientes a la obtención del oxiclورو de molibdeno por cloración directa de óxido de molibdeno, y los resultados correspondientes a las reacciones de fluoración del oxiclورو de molibdeno utilizando fluoruro de sodio como agente fluorante.

Introducción

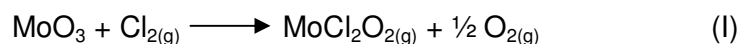
Con el programa informático HSC Chemistry 6.12 se analizó la factibilidad termodinámica de las reacciones entre el MoO_3 y dos agentes clorantes diferentes: Cl_2 y HCl. Para ambos casos, se plantea una reacción heterogénea sólido-gas.

Tanto el molibdeno como otros elementos del grupo VI de la tabla periódica forman hexafluoruros, oxohaluros y oxoaniones.

Se investigó el comportamiento del MoO_3 en procesos de cloración y posterior fluoración. En la primera etapa se empleó Cl_2 como agente clorante, mientras que en la segunda etapa se propuso NaF como agente fluorante.

Resultados

Según el análisis termodinámico, la cloración directa del MoO_3 da como producto oxiclورو.



Los ensayos experimentales confirmaron la reacción (I), el producto de la reacción se identificó por Difracción de Rayos X (DRX),

Figura 1.

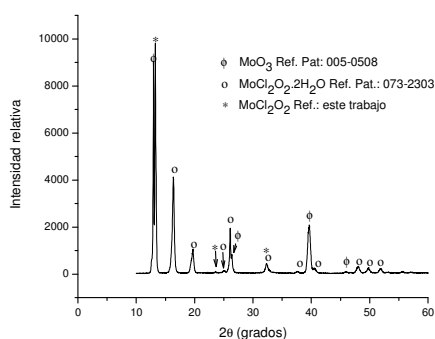


Figura 1: Caracterización del producto de reacción de cloración.

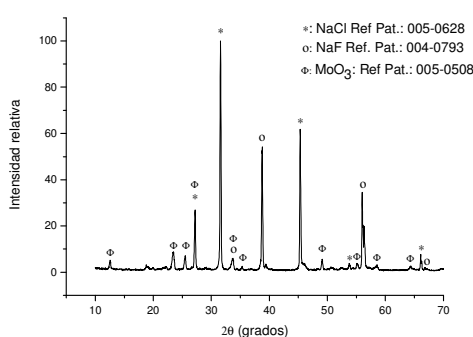


Figura 2: Caracterización del producto de reacción de fluoración.

El análisis termodinámico para la reacción de fluoración del oxiclورو de Mo indica que el producto es el oxifluoruro.



La Figura 2 muestra el difractograma de los productos de la reacción (III) desarrollada a 400°C , se pueden observar claramente los picos correspondientes a las tres sustancias presentes: NaCl , NaF y MoO_3 .

Conclusión

La cloración directa con Cl_2 del óxido de MoO_3 produce MoCl_2O_2 según consideraciones termodinámicas.

Los ensayos experimentales desarrollados con MoO_3 confirman la predicción termodinámica, se obtiene MoCl_2O_2 . El mismo se hidrata en condiciones atmosféricas y se descompone rindiendo el óxido inicial.

No existen referencias en cuanto a la fluoración de los respectivos oxiclорuros, sin embargo, las consideraciones termodinámicas indican que es posible la obtención de oxifluoruros por reacción con NaF.

Los ensayos de fluoración del oxiclорuro de molibdeno acusan reacción química, ya que se detecta NaCl entre los productos. La presencia del MoO₃ puede deberse a la descomposición del oxiclорuro de molibdeno. No se identifican compuestos fluorados de molibdeno entre los productos sólidos, por lo cual se deduce que los mismos se encuentran en estado gaseoso a temperatura ambiente. Al momento se evalúan alternativas para identificar los productos gaseosos de esta reacción.

Referencias

- ✓ Y. Tsaur, Pong T.K., Besida J., O'Donnell, and D.G.Wood, "Separation of Titanium Tetrafluoride from Gaseous Mixtures with Silicon Tetrafluoride Using Lithium Fluoride", *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41, 4841-4847.
- ✓ Amatucci G.G., Pereira N., Review: "Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices" *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 4, April 2007, 243-262.
- ✓ Baasel, W. D., & Stevens, W. F. (1961). Kinetics of a typical gas-solid reaction. *Industrial and engineering chemistry*, Vol 53, nº 6, 485-488.
- ✓ Cotton, F. A., & Wilkinson, G. (1979). *Química inorgánica avanzada*. México: LIMUSA.
- ✓ Djona, M., Allain, E., & Gaballah, I. (1995). Kinetics of chlorination and carbochlorination of molybdenum trioxide. *Metallurgical and materials transactions*, Vol. 26B, 703-710.
- ✓ Guethert, A., & R. Muenze, B. E. (1980). Contribution to the thermodynamics of the molybdenum - oxygen - chlorine system. *Journal of radioanalytical chemistry*, Vol. 62, No. 1-2, 91-101.
- ✓ software HSC 6.12 Chemistry for Windows
- ✓ Szekely, J., Evans, J. W., & Sohn, H. Y. (1976). *Gas-solid reactions*. New York, San Francisco, London: Academic Press.