



PATENTE DE INVENCIÓN

37 Ti. "Aluminium".

194867

MEMORIA DESCRIPTIVA

194867

SOBRE:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE BÓXIDO TITÁNICO  
FINAMENTE REPARTIDO CON MUY ELEVADO CONTENIDO DE RÚTIL".

SOLICITANTES: SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL, domiciliados en:  
Schweizerhalle, Kanton Baselland, SUIZA.

- En la descripción de patente suiza nº 265.192 hay descrito un procedimiento para la descomposición de cloruros metálicos volátiles, especialmente también de tetracloruro titánico con gases que contengan oxígeno para la obtención
5. de óxidos metálicos finamente repartidos a elevadas temperaturas bajo formación de llamas. En este procedimiento se emplea una mezcla (gas de reacción) de vapor de cloruro metálico y gas conteniendo oxígeno con una temperatura máxima de 500 grados centígrados, que se deja afluir al interior
  10. del recinto de reacción y encendiéndola en llama, produciendo



- dose para ello al menos la cuantía de calor necesaria para la producción de la llama por medio de un surtidor especial de calor dentro del recinto de reacción. Una forma especial de ejecución del procedimiento de la patente
15. antedicha, utiliza el calor producido dentro del recinto de reacción por una reacción auxiliar químico exotérmica para el encendido de la mezcla de cloruro metálico y oxígeno. Como reacción auxiliar exotérmica se cita en la patente principal especialmente la combustión de gases combustibles como óxido de carbono e hidrógeno mediante gases conteniendo oxígeno. Para ello puede realizarse la reacción auxiliar de tal forma, que el gas combustible y el gas conteniendo oxígeno para su combustión abastecido al menos en parte separadamente del gas de reacción sean traídos al
20. recinto de reacción concéntricamente en torno a la mezcla de reacción. Así se produce alrededor de la corriente de gas de reacción una llama auxiliar constantemente encendida, en la que la mezcla de gas de reacción se enciende de modo uniforme hasta formar llama.
25. En la descomposición de cloruro titánico, según el procedimiento de la memoria de la patente n° 265.192, se produce el bióxido titánico principalmente en la modificación de anatasa. En otra solicitud de patente de los mismos solicitantes hay descrito un procedimiento, mediante
30. el que puede obtenerse un óxido titánico con un contenido de rutilo mínimo de 40 a 60%. Este procedimiento consiste esencialmente en que la mezcla de vapor de cloruro titánico y gas conteniendo oxígeno deja salirse al recinto de
35. reacción al menos en una delgada capa de gas como máximo de 1 c/m. de espesor y encendiéndola asimismo ventajosamente en llama por medio de una llama de gas combustible y gas
- 40.



conteniendo oxígeno que rodea el gas de reacción.

- En el sucesivo desarrollo del procedimiento se halló ahora que puede elaborarse un pigmento de óxido titánico con
45. más de 90% de contenido de rutilo, si al cloruro titánico se le adicionan antes de la descomposición reducidas cantidades de una materia que contenga aluminio y que bajo las condiciones de descomposición forma óxido de aluminio. Puede añadirse el aluminio por ejemplo, en forma de metal
50. de aluminio en polvo a la mezcla de cloruro titánico y gas conteniendo oxígeno, si bien preferentemente se añade una aleación de aluminio que en las condiciones en que la mezcla de gas de reacción llega a utilizarse, se halle en estado vaporoso, como por ejemplo, una aleación volátil exenta de
55. agua de aluminio-halogenato o una mezcla volátil orgánica de aluminio.

- Las cantidades a adicionar de la materia conteniendo aluminio para la obtención de un contenido de rutilo de más del 90% dependen de la realización del procedimiento de
60. descomposición. Si se trabaja, según el procedimiento de la antedicha patente, entonces se precisan por razón natural mayores cantidades que si se trabaja según el procedimiento de la patente citada en segundo término. Pero por lo general basta para la obtención del contenido máximo de rutilo,
65. calcular la cantidad de la materia conteniendo aluminio en tal proporción que el óxido titánico producido contenga de 0,01 a 2% en peso de óxido de aluminio.

- La adición de la materia conteniendo aluminio en sí influye desgraciadamente también hasta un determinado
70. grado el tamaño de granulación del óxido titánico formado, puesto que se produce un grano algo más tosco que sin tal adición.



- Además, se ha hallado también que esta influencia del tamaño de granulación, puede ser compensada en el presente procedimiento por el hecho de añadirse al cloruro titánico, aparte de la materia conteniendo aluminio, también una reducida cantidad de una materia conteniendo silicio y que, en las condiciones de descomposición forma óxido de silicio. A este objeto, puede añadirse, por ejemplo, a la mezcla de reacción metal de silicio, muy finamente pulverizado. Pero, preferentemente, puede añadirse una aleación volátil de silicio que en las condiciones en que llega a utilizarse la mezcla de gas de reacción, esté en estado vaporoso, como, por ejemplo, aleaciones exentas de agua de silicio-halogenato o aleaciones volátiles orgánicas de silicio. La adición de una materia conteniendo silicio, actúa ya en pequeñas cantidades refinando la granulación. La adición se calcula por lo general, de tal modo que el óxido titánico formado, contenga aproximadamente 0,01 a 2% en peso de  $\text{SiO}_2$ . Una adición excesivamente grande de materia conteniendo silicio puede actuar desfavorablemente, por cuanto se demoraría nuevamente la formación de rutilo. Es importante, que las cantidades añadidas de la materia conteniendo aluminio y de la materia conteniendo silicio guarden entre sí una proporción favorable. En el producto final debe ser la proporción entre óxido de aluminio y óxido de silicio, aproximadamente, de 3 : 1 hasta 1 : 1. Pero, la más favorable proporción de cantidades entre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  depende intensamente de las condiciones de reacción. Así, puede ser el contenido de  $\text{SiO}_2$  en proporción
- 75.
- 80.
- 85.
- 90.
- 95.
- 100.



105. a  $Al_2O_3$  también inferior al indicado, si por ejemplo se descompone una mezcla de reacción con muy reducido contenido de cloruro titánico.

110. En otros procedimientos de descomposición, en los que pueden lograrse temperaturas de aproximadamente  $1000^\circ$ , ya es conocido emplear para variar las cualidades del óxido titánico otros cloruros, como  $SiCl_4$ ,  $ZnCl_2$  y  $AlCl_3$ . Pero, en estos procedimientos no es posible obtener un óxido titánico con elevado contenido de rutilo. En el presente procedimiento, por el contrario, en el que la descomposición en la llama puede realizarse a temperaturas superiores a  $1200$  grados centígrados, se logra, merced a éstas temperaturas, aumentar el contenido de rutilo al 90 - 100%.

115. Si al vapor de cloruro titánico se añaden aleaciones volátiles de aluminio-halogenato, por ejemplo, cloruro de aluminio exento de agua, entonces puede efectuarse la adición de tal modo que en el cloruro titánico líquido que llegue a la evaporación se disuelve una cantidad determinada de cloruro de aluminio sólido. Según la concentración del cloruro de aluminio disuelto se obtiene en el vapor de cloruro titánico una determinada concentración de cloruro de aluminio. La máxima concentración de cloruro de aluminio puede obtenerse de esta forma, cuando se emplee una solución de cloruro titánico saturada en caliente de cloruro de aluminio. La concentración del cloruro de aluminio en vapor a través de una solución saturada del mismo de  $TiCl_4$  es según la temperatura del cloruro titánico de 0,5 hasta 1,5% en peso del cloruro titánico. Pero también puede añadirse separadamente el cloruro de aluminio al vapor de cloruro titánico o a la mezcla de vapor de cloruro titánico y oxígeno, sublimando bien directamente en una fase



135. previa el  $\text{AlCl}_3$  o mejor aún, preparándolo poco antes de la adición a los vapores de cloruro titánico. En el último caso se conduce preferentemente gas de cloro en estado concentrado o fluidificado a través de aluminio metálico recalentado, por ejemplo en forma de virutillas y reuniendo después el
140. producto de reacción compuesto de vapor de cloruro de aluminio y eventualmente gas inerte, con el vapor de cloruro titánico o la mezcla de gas-cloruro titánico-oxígeno. En lugar de aluminio metálico puede emplearse también óxido de aluminio, empleando entonces una mezcla de  $\text{Co}$  y  $\text{Cl}_2$  o fosgeno para
145. la cloruración, o pudiendo emplearse una mezcla de óxido de aluminio y carbono y clorurarla con cloro elemental.

- Como quiera que el cloruro de silicio exento de agua es mezclable con cloruro titánico en cualquier proporción, de añadirse cloruro de silicio como materia conteniendo silicio
150. y, para la formación de rutilo, cloruro de aluminio, puede llegar directamente a la evaporación una mezcla líquida de los tres cloruros. Pero también puede emprenderse el mismo camino que en el caso del cloruro de aluminio, mezclando sucesiva o conjuntamente al vapor de cloruro titánico o a la
155. mezcla de vapor de cloruro titánico-oxígeno el vapor de cloruro de aluminio o de cloruro de silicio, bien que con ello se evapora también separadamente cloruro de silicio líquido o bien que el cloruro de silicio se prepare primero directamente con silicio y cloro antes de la mezcla adicional
160. al  $\text{TiCl}_4$ .

- Al utilizarse cloruros metálicos puros con muy reducido contenido de cloruro de hierro y vanadina se obtiene según este procedimiento un pigmento de rutilo de color blanco puro que en blancura es considerablemente mejor que
165. los pigmentos de rutilo, que por hidrólisis pueden obtenerse

- 7 - 194867



de soluciones titánicas acuosas sulfáticas o muriáticas.

Para la realización de la descomposición son utilizables los dispositivos descritos en la patente suiza n<sup>o</sup> 245.192 y en la patente de los solicitantes citada en segundo lugar.

170.

EJEMPLO 1.

El cloruro titánico líquido es conducido de modo continuo a un recipiente de evaporación, mantenido a una temperatura de 95° C. y que contiene cloruro de aluminio en forma sólida. Simultáneamente se lleva a través del recipiente de evaporación una mezcla de gas, compuesta de 1 vol. de oxígeno y 0,8 vol. de nitrógeno (los volúmenes en los ejemplos se refieren siempre a 0° C. y 760 m/m. de presión). La mezcla de gas de reacción producida se calienta a 150° C. y conduce después en el tubo central de un quemador compuesto de 3 tubos concéntricos a la cámara de reacción. Las paredes de la cámara son mantenidas a una temperatura de 1200°. En el segundo tubo del quemador de tres partes se conduce una mezcla de gas compuesta de 50% de monóxido de carbono y 50% de metano, importando en este caso el volumen del gas de combustión aproximadamente 3/4 del volumen del vapor de cloruro titánico. En el tubo más exterior se conduce finalmente la cantidad estequiométrica de oxígeno puro necesaria para la combustión del gas de combustión.

175.

180.

185.

190.

195.

La velocidad de eliminación de la mezcla de gas de reacción debe ser aproximadamente de 500 c/m por segundo, la del gas de combustión y del oxígeno, de 200 c/m por segundo. El óxido titánico producido posee una dimensión media de partículas de aproximadamente 0,75  $\mu$ , un contenido de rutilo de 95% y un contenido de  $Al_2O_3$  de aproximadamente 0,8%.



EJEMPLO 2 .

- Una mezcla de gas de 4,5 vol. de vapor de bromo y 10 vol. de  $N_2$  es conducida a través de aluminio puro a  $600^{\circ}C$ . El vapor de aluminio-bromo que se produce es añadido a un
200. gas de reacción compuesto de 100 vol. de vapor de cloruro titánico, 0,5 vol. de vapor de  $SiCl_4$ , 180 vol. de  $O_2$  y 140 vol. de  $N_2$ . La mezcla de gas debe tener una temperatura de  $150^{\circ}C$ . Esta mezcla total es conducida a un quemador como el descrito en la rigura 4 de la repetida patente de
205. los solicitantes. Este quemador consta de 6 hendiduras radiales dispuestas en forma de estrella de 3 m/m. de ancho y 15 m/m. de longitud. En torno a los extremos libres de estas hendiduras radiales hay dispuestos dos tubos cilíndricos concéntricos. La mezcla de gas de reacción es conducida
210. a las hendiduras radiales, mientras que el espacio circular directamente en contacto con las hendiduras radiales, se conducen 150 vol. de gas de monóxido de carbono y al espacio circular más exterior 75 vol. de oxígeno puro. La velocidad de eliminación de las distintas corrientes de gases son las
215. mismas del ejemplo 1<sup>o</sup>. Las paredes de la cámara de reacción son mantenidas nuevamente a una temperatura de  $1200^{\circ}C$ . Se obtiene un óxido titánico con justamente 0,9% de  $Al_2O_3$ , justamente 0,35% de  $SiO_2$ , un contenido de rutilo de 95% y un tamaño de partículas de aproximadamente  $0,5 \mu$ .

220.

- N O T A -

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en
225. cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace



194867

230. constar que el invento corresponde a una patente presentada en Suiza, con fecha 8 de octubre de 1949, nº 49,462, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por veinte años en España:

"PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE BIOXIDO TITANICO, FINAMENTE REPARTIDO CON MUY ELEVADO CONTENIDO DE RUTILO"; caracterizándose por lo siguiente:

235. 1º.- Procedimiento para la obtención de bióxido titánico, finamente repartido, con muy elevado contenido de rutilo, en modificación de rutilo, por descomposición de cloruro titánico y gases que contengan oxígeno, dejando afluir para ello a un recinto de reacción una mezcla de va-

240. por de cloruro titánico y gas conteniendo oxígeno con una temperatura máxima de 500º C. y encendiéndola allí en llama por medio de una reacción auxiliar química exotérmica, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se añaden antes de la descomposición reducidas cantidades de una materia que contiene aluminio y que bajo las condiciones de la

245. descomposición forma óxido de aluminio.

250. 2º.- Procedimiento para la obtención de bióxido titánico, finamente repartido, con muy elevado contenido de rutilo, caracterizado por el hecho de que la cantidad de la materia conteniendo aluminio adicionada al cloruro titánico se calcula de tal modo, que en el óxido titánico producido esté contenido de 0,01 - 2% en peso de óxido de aluminio.

255. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que al vapor de cloruro titánico se le adiciona metal de aluminio finamente pulverizado.



260. 4<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 1<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se le adiciona una materia conteniendo aluminio y que en las condiciones en que la mezcla de vapor de cloruro titánico y de gas conteniendo oxígeno llega a utilizarse, sea de constitución vaporosa.

265. 5<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se le adiciona una aleación exenta de agua de aluminio-halogenato.

6<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 4<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se le adiciona una aleación volátil orgánica de aluminio.

270. 7<sup>º</sup>.- Procedimiento según reivindicación 1<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se le adiciona, aparte de una materia conteniendo aluminio, también reducidas cantidades de una materia conteniendo silicio y que en las condiciones del procedimiento forme bióxido de silicio.

275. 8<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 7<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que la cantidad de la materia conteniendo silicio añadida al cloruro titánico se calcula de tal modo que el óxido titánico producido contenga aproximadamente 0,01 - 2% en peso de SiO<sub>2</sub>.

280. 9<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 7<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que al cloruro titánico se le adiciona una aleación exenta de agua y volátil de silicio-halogenato.

285. 10<sup>º</sup>.- Procedimiento, según reivindicación 7<sup>ª</sup>, caracterizado por el hecho de que las cantidades de la materia conteniendo aluminio y de la materia conteniendo silicio adicionadas al cloruro titánico se calculan de tal modo

194867 OCT 1950



que la proporción  $Al_2O_3 : SiO_2$  en el óxido titánico producido sea de 3 : 1 hasta 1 : 1.

290. 11º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por el hecho de que la mezcla de vapor de cloruro titánico, vapor de cloruro de aluminio y de gas conteniendo oxígeno es eliminada por lo menos en una delgada capa de gas como máximo de 1 c/m. de espesor al interior del recinto de reacción.

295. 12º.- Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizado por el hecho de que se emplea una mezcla de vapor de cloruro titánico y vapor de cloruro de aluminio a la que han sido adicionadas reducidas cantidades de vapor de cloruro de silicio.

300. 13º.- Procedimiento para la obtención de bióxido titánico, finamente repartido, con muy elevado contenido de rutilo; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.

305.

Madrid, - 7 OCT 1950

SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL  
Per Poder de J. GOMEZ ACEBAL