

196935

PATENTE DE INVENCION

40 Tl.



196935

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la obtención de óxidos metálicos  
"finamente repartidos a partir de cloruros metálicos  
volátiles".

SOLICITANTES: SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL, domiciliados en  
Schweizerhalle, Suiza.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de óxidos metálicos finamente repartidos, a partir de cloruros metálicos volátiles, por medio de gases que contienen oxígeno, a elevadas temperaturas, y formando llama.

- 5.
- De acuerdo con la presente invención se ha de comprender también el oxígeno puro entre los "gases que contienen oxígeno", y como "cloruros metálicos volátiles" los cloruros metálicos susceptibles de sublimación y
10. destilación, que permiten volatilizarlos por debajo de los



500° C., incluyendo cloruro de silicio.

- Se conoce el hecho de que los cloruros metálicos volátiles, tales como cloruro titánico, cloruro de zirconio, cloruro férrico, etc., y también el cloruro de silicio, en su forma pura o mezclados con oxígeno, aire u otros gases que contienen oxígeno, pueden ponerse en reacción, a temperaturas superiores a los 500° C., obteniendo los óxidos metálicos. Para obtener productos completamente oxidados, es decir, que ya no contengan cloruros sin descomponer y tampoco oxiclорuros, resulta imprescindible que las partículas de óxido metálico, sobre todo en "statu nascendi", recorran una zona de temperaturas de 800 grados por lo menos, adecuadamente de 950 - 1100° C. y más. La reacción de los cloruros metálicos volátiles con oxígeno se produce en general de un modo exotérmico; pero, según hemos podido comprobar, el calor exotérmico no es suficiente, para que, efectuando la reacción prácticamente, y partiendo de los componentes en la zona de reacción, fríos o tan solo moderadamente precalentados, se alcancen en realidad estas elevadas temperaturas necesarias, y ni siquiera para mantenerlas. Sobre todo, la irradiación muy intensa de las partículas de óxido metálico formadas produce una pérdida elevada de calor dentro de la zona de reacción, resultando la necesidad de suministrar calor adicional.
- Además, resulta particularmente difícil de obtener óxidos metálicos de máxima finura, cumpliendo las exigencias de la industria de los colorantes de pigmento que representa para la mayoría de los óxidos, obtenidos de cloruros volátiles, su destino de aplicación. Un camino lógico para suministrar el calor adicional consiste en

196935

- 3 -



calentar desde fuera la cámara de reacción, una medida que puede aplicarse especialmente en la descomposición sin llama de los cloruros metálicos en forma de una reacción difusa.

45. Pero, el empleo de este método de calefacción conduce con los procedimientos hasta ahora conocidos, llevando los componentes de reacción separados al aparato, y debido a las inevitables reacciones en las paredes, a una incrustación de dichas paredes y a volver más gruesas las partículas de óxido metálico sueltas.

50. Por eso se ha intentado llevar el calor adicional necesario, completa o parcialmente al proceso de descomposición, precalentando los gases que han de reaccionar, y los cloruros metálicos por un lado, y , por otra parte el oxígeno , respectivamente los gases que lo contienen, por separado a temperaturas de 800 - 1000° C. y solo después ponerlos en reacción.

55. Pero, realizando este procedimiento técnicamente, resulta que precisamente este precalentamiento supone muy grandes dificultades. Tanto los cloruros metálicos, como también los gases que contienen oxígeno, resultan en extremo agresivos a estas temperaturas y atacan tan fuertemente los conocidos metales y aleaciones que solo se podrán utilizar en concepto de materiales de construcción para los precalentadores, tuberías de alimentación, toberas, etc., materiales cerámicos. La mezcla rápida y uniforme del vapor de cloruro metálico con el oxígeno suministrado por separado, necesaria para la obtención de un producto de óxido metálico uniformemente fino, podrá , en efecto, realizarse en el laboratorio,
- 60.
- 65.
- 70.

196935

- 4 -



pero en escala técnica ofrece ciertas dificultades.

- Otro procedimiento conocido consiste en que se mezcla el vapor de cloruro metálico con un gas combustible, repartiéndolos en la atmósfera que contiene oxígeno, inflamándolos y poniéndolos en reacción bajo formación de una llama. De por sí sería de suponer que el calor generado adicionalmente en este procedimiento por la combustión del gas combustible debía bastar para mantener, aún con escaso precalentamiento de las materias primas, por un lado la
75. reacción iniciada entre gas combustible, respectivamente cloruro metálico, y , por otra parte, gas conteniendo oxígeno. Pero, se ha podido comprobar que una mezcla, solo débilmente precalentada , que se compone de gas combustible y cloruro metálico, logra inflamarse solamente con gran dificultad, apagándose fácilmente de nuevo su llama una vez formada y
80. además, que los vapores de cloruros metálicos aumentan ya en pequeñas cantidades, la temperatura de inflamación de gases combustibles, hasta en varios cientos de grados. Por eso, el procedimiento que acabamos de describir, solo permite
85. su realización si se utilizan, en relación con la cantidad del cloruro metálico empleado, grandes cantidades de gases combustibles. Pero, con esto queda perjudicada la economía del procedimiento.

- Por fin, se intentó la descomposición del tetracloruro de silicio, mezclándolo con hidrógeno y con una
95. pequeña cantidad de aire, inflamándolo en mecheros de pequeñas dimensiones debajo de cilindros rotatorios y descomponiéndolo, procediendo en este caso el oxígeno adicional, necesario para la formación del bióxido de silicio, de la atmósfera exterior. Para realizar este procedimiento, se necesita
- 100.

196935

- 5 -



un gran exceso de hidrógeno y por el peligro de una explosión, solo se podrán agregar al vapor de cloruro de silicio pequeñas cantidades de gases que contienen oxígeno.

105. Por medio de un nuevo procedimiento, recientemente propuesto por la empresa solicitante, se vencen muchos de los inconvenientes citados. Consiste en dejar entrar en una cámara de reacción la corriente gaseosa formada por una mezcla (gas de reacción) de vapor de cloruro metálico y gas que contiene oxígeno, a una temperatura de 500° C. como máximo,
110. inflamándolo allí formando una llama, suministrándose la cantidad de calor necesaria para producir dicha llama, mediante una reacción secundaria auxiliar exotérmica efectuada por medio de gases, haciendo entrar dichos gases separados de la mezcla de reacción. Los gases para la reacción auxiliar,
115. p.ej., gas combustible y gas que contiene oxígeno, se suministran ventajosamente también por separado. Conviene inflamar la mezcla de gases de reacción formando llama, manteniendo alrededor de la corriente de gas de vapor de cloruro metálico y gas que contiene oxígeno, una llama constantemente encendida, compuesta de gas combustible y oxígeno.
120. Realizando este procedimiento en menor escala, se pueden obtener óxidos metálicos de alto valor que pueden utilizarse como pigmentos, sin que se presenten dificultades durante un servicio de varias horas. Pero, al emplear
125. este procedimiento de una manera continua y en gran escala se ha observado que con el tiempo se presentan, a pesar de todo, apéndices en el orificio de salida de la mezcla de cloruro metálico, perturbándose no solo la corriente de salida de la mezcla de gases de reacción, impidiéndola finalmente, y
130. que perjudican notablemente la calidad del producto resul-



tante.

- Ahora bien, hemos podido comprobar que dichas perturbaciones se producen a causa de un escaso contenido, normalmente existente, de vapor de agua en la corriente de gases, en inmediata vecindad de la corriente de gases de reacción y que por eso, entrando los gases en la cámara de reacción, se pone el primero en contacto con la corriente de gases de reacción; denominaremos a continuación esta corriente de gases "gas vecino". Con un contenido normal de agua en el "gas vecino", es decir, por ejemplo con una proporción del 1 - 3% volumétricos de vapor de agua, este vapor reacciona demasiado rápidamente con el vapor de cloruro metálico, es decir, inmediatamente a la salida de la mezcla de gases de reacción, formándose así sobre el orificio de salida de la mezcla de gases de reacción los apéndices de óxido metálico antes mencionados.

- Ahora bien, hemos descubierto que, siguiendo el procedimiento que a continuación describimos, se podrá también en gran escala conseguir un servicio libre de perturbaciones, durante varios días, hasta semanas y meses. Se mantiene tan reducido el contenido de agua en la corriente de gases que como primero se pone en contacto con la corriente de gases de reacción, que se impide la formación de costras en la zona de contacto, es decir, allí donde las dos corrientes de gas se ponen en contacto.

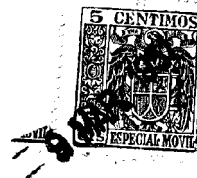
- El vapor de agua contenido en el "gas vecino" reacciona inmediatamente con el vapor de cloruro metálico del gas de reacción que se pone en contacto con aquél. Mientras que debajo de un determinado límite de concentración, el óxido metálico obtenido se precipita en forma de



- finas partículas arrastradas con las corrientes de gasea a la zona de reacción, ya no sucede lo mismo si la concentración pasa del límite mencionado. En tal caso se produce localmente, sobre la zona de contacto y en reacción directa, tal
165. cantidad de óxido metálico que éste queda adherido en los orificios de salida, dando lugar a incrustaciones de la zona de contacto. En general, esta corriente de gases que se pone primero en contacto con la corriente de gases de reacción, se compone de uno de los gases de la reacción
170. auxiliar. Pero, también podrá ser un gas inerte que, separado del gas de reacción y asimismo de los gases de la reacción auxiliar, se lleva a la cámara de reacción.
- El máximo de la proporción admisible de agua, en la corriente de gas que primero se pone en contacto con
175. el gas de reacción, depende de varios factores. Ante todo, queda influido por la naturaleza química del cloruro metálico a descomponer. Así, por ejemplo el máximo de la proporción admisible de agua durante la descomposición del cloruro titánico resulta mucho menor que durante la descomposición
180. de tetracloruro de silicio. Además juega también un importante papel la velocidad de salida de la mezcla de gases de reacción. Con sorpresa se ha encontrado en la descomposición de cloruro titánico que, aún con muy elevadas velocidades de salida de la mezcla de gases de reacción, de p.ej.,
185. más de 50 m/seg., el límite máximo a observar para el contenido de agua, por encima del cual se forma con el tiempo un apéndice de óxido metálico sólido, queda aún por debajo de unos 0'2% volumétricos. A menores velocidades de salida, de p.ej., 20 - 5 m/seg. y menos, el límite queda todavía
190. más bajo, a unos 0'05% volumétricos y menos. Asimismo ha de

196935

- 8 -



- tenerse en cuenta la temperatura de la mezcla entrante de gases de reacción, así como la del gas que primero se pone en contacto con dicha mezcla. Las cifras arriba indicadas valen para una temperatura de salida de la mezcla de gases de reacción, de 100 - 300° C. y para una disposición de encaje de los orificios de salida de dichas corrientes de gas. Con una temperatura más elevada, el límite queda en general más bajo. En todo caso se consigue un servicio perfecto con una proporción de agua por debajo de 0.01%.
185. Podrá conseguirse tal proporción de agua, por ejemplo, mediante secado de los gases con ácido sulfúrico concentrado, pentóxidos fosfóricos, cloruros inorgánicos anhidros, tales como p. ej.,  $ZrCl_4$ , gel de sílice,  $Al_2O_3$  activo y análogos.
190. En la descomposición del cloruro de silicio, así como del cloruro de aluminio, el máximo resulta más elevado, como ya se indicó. A veces se puede realizar aún la descomposición de cloruro de silicio con una proporción de agua que asciende a 5 hasta 10 veces el contenido admisible de agua en la descomposición del  $TiCl_4$ , en las mismas condiciones, sin sufrir perturbaciones. Pero, en todo caso el contenido de agua debía quedar por debajo del 1% volumétrico.
195. 200.

Para el caso de no suministrarse por separado los componentes de la reacción auxiliar, sino ya en forma mezclada entre sí (por ejemplo en forma de una mezcla de aire y gas conteniendo óxido de carbono) se ha de mantener, según esta invención, el contenido de agua de dicha mezcla por debajo del límite admisible.

205.

No era de esperar que se tenía que rebajar, en la descomposición de la mezcla de vapor de cloruro metálico y gas conteniendo oxígeno, la proporción de agua del "gas

210.

196935

- 9 -



vecino" tanto, para eliminar las citadas perturbaciones. Pues, con el procesamiento descrito, en el que un vapor precalentado de cloruro titánico, junto con oxígeno o aire precalentado, salen de orificios yuxtapuestos entrando en una cámara de reacción, donde quedan descompuestos, se considera deseable un contenido de agua en el oxígeno, respectivamente en el aire, de mucho más del 0'1%, hasta el 10%. Por tanto, sorprende el hecho de que, empleando una mezcla de vapor de cloruro metálico y gas conteniendo oxígeno, esta proporción de agua de 0'1 - 10% en el "gas vecino" conduzca a la formación de apéndices de material oxídico en los orificios de salida y con ello a perturbaciones del servicio.

Si para la reacción auxiliar se utiliza la combustión de un gas o vapor combustible con gas que contiene oxígeno, se podrá proceder, ya sea poniendo el gas combustible primero en contacto con la mezcla de gases de reacción, introduciéndolo p. ej., directamente rodeando a dicha mezcla, haciendo llegar el gas que contiene oxígeno del mismo modo, pero a mayor distancia del gas de reacción que, por tanto, solo se pondrá más tarde en contacto con este gas; o bien, se conduce el gas que contiene oxígeno en forma de "gas vecino" directamente alrededor de la mezcla de gases de reacción, haciéndolo entrar en la cámara de reacción y después el gas combustible alrededor del gas que contiene oxígeno. En ambos casos se ha de mantener el contenido de agua del componente de la reacción auxiliar que por lo pronto pone en contacto con la mezcla de gases de reacción, por debajo del límite fijado en la invención, con objeto de evitar atascos y una peor calidad del

196935

- 10 -



producto; en cambio, el contenido de agua del otro componente, es decir, en el primer caso del oxígeno, en el segundo del gas combustible, no juegan un papel tan importante para obstaculizar el atasco.

245.

Puede introducirse por separado el oxígeno necesario para la reacción de combustión, en cantidad estequiométrica o también en exceso. Pero, ya se puede también introducir una parte del oxígeno para la reacción de combustión en mezcla con el conjunto de los gases de reacción,

250.

suministrando por separado solamente la otra parte. Pero siempre ha de suministrarse tanto oxígeno, separado de la mezcla de gases de reacción, para que se forme mediante la reacción con el gas combustible una llama auxiliar de encendido independiente. Porque, si no se suministra ningún

255.

oxígeno a la cámara de reacción, separado de la mezcla de reacción, no se formará llama auxiliar alguna, porque el gas combustible no reacciona con el oxígeno, que entra por la mezcla junto con grandes cantidades de vapor de cloruro metálico, formando llama, es decir, que no podrá

260.

formar con el gas combustible ninguna llama auxiliar.

Pueden utilizarse como gas combustible el hidrógeno, monóxido de carbono, gas de alumbrado, vapor de gasolina, vapores de aceite, mezcla de los mismos, etc....

Ventajosamente se suministran, el gas combustible y el

265.

gas que contiene oxígeno que, para la combustión de aquel se hace entrar por lo menos parcialmente por separado, mediante corrientes de gas colocadas concéntricamente alrededor de la mezcla de gases de reacción, en la cámara de reacción.

Si se utiliza monóxido de carbono como uno

270.

de los componentes de la reacción auxiliar, haciéndolo salir,



- con la reducida proporción de agua según la invención, llevándolo directamente alrededor de la corriente de gases de reacción para que primero se ponga el monóxido de carbono en contacto con el gas de reacción, resulta a base de otros ensayos que el contenido de agua del gas que contiene oxígeno, preciso para su combustión, e introducido por separado, no debe ser demasiado escaso. Siendo simultáneamente muy reducido el contenido de agua, tanto en el monóxido de carbono, como también en el gas que contiene oxígeno
275. (p.ej., en ambos por debajo del 0'01% volumétrico) , se observará que según los casos ya no se podrá obtener una llama que arda regularmente. Tal vez podrán producir todavía una llama regular los dos gases secos, si se suministran ,por separado, pero dicha llama se apagará inmediatamente ,o al cabo
280. de breve tiempo, tan pronto se hace entrar la mezcla de gases de reacción dentro de dicha llama, es decir, envuelta por la misma .
- 285.

Con objeto de obtener para este caso una llama auxiliar que arda continuamente , ha de realizarse la combustión del gas conteniendo monóxido de carbono, en presencia de por lo menos 0'01% volumétricos de vapor de agua, calculada sobre el volumen global de los gases de la reacción auxiliar.

290.

Esta proporción de agua, necesaria como mínimo para mantener la combustión del monóxido de carbono, depende, aparte de las velocidades de salida del CO y del O<sub>2</sub> , también de la cantidad de monóxido de carbono quemada por unidad de tiempo. Cuanto mayor sea la cantidad de CO así quemada, tanto menor será la cantidad de vapor de agua necesario para el mantenimiento de la combustión. Por ejemplo, si se

295.

300.



305.

queman algunos litros de CO por minuto, con velocidades de salida de 1 hasta 2 m/seg., entonces se necesitan para el mantenimiento de la llama por lo menos unos 0'03% vol. de vapor de agua, calculados sobre el volúmen global de los gases de la reacción auxiliar. En cambio, si se queman por minuto varios cientos de litros de CO con la misma velocidad de salida, la llama podrá todavía producirse en presencia de aproximadamente 0'01% volumétricos.

310.

Se puede realizar la combustión del CO, en lugar de hacerla en presencia de vapor de agua ya previamente formado, también en presencia de pequeñas cantidades de hidrógeno elemental o de gases o vapores que contengan hidrógeno en forma combinada, combustible. En este caso, la cantidad necesaria de hidrógeno combustible, calculada como vapor

315.

de agua, ha de ser en este caso por lo menos igual que en el caso de adicionar directamente vapor de agua. Esta combustión se suministra a esta cantidad de vapor de agua, precisa para la combustión, o del hidrógeno elemental o combinado, conjuntamente con el oxígeno, si CO forma el "gas vecino".

320.

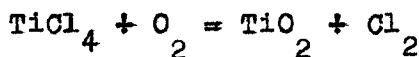
También se pueden adicionar directamente al CO muy pequeñas cantidades de hidrógeno, o de gases que lo contienen, y de vapores.

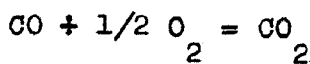
325.

Pero, si el "gas vecino" está formado por oxígeno, hay que aplicar al gas CO lo anteriormente dicho para el oxígeno, y en cambio vale para el oxígeno lo que antes se dijo para el monóxido de carbono.

El empleo del CO en concepto de gas combustible tiene la particular ventaja que, descomponiendo el cloruro metálico según fórmulas

330.

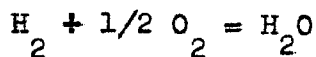




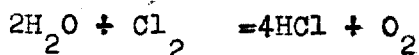
se forman en el gas resultante solamente  $CO_2$  y  $Cl_2$ , mientras que, utilizando hidrógeno puro, gases que lo contienen (tal como etileno) en concepto de gas combustible, y/o

335.

mayores cantidades de vapor de agua, estarán presentes en el gas final, al lado de cloro y eventualmente  $CO_2$  todavía notables cantidades de  $HCl$  y  $H_2O$ , de acuerdo con las siguientes reacciones:



340.



De un gas final, compuesto de cloro elemental, gases inertes, como  $CO_2$  y exceso de oxígeno, será mucho más fácil recuperar la totalidad del cloro como tal, en forma

345.

concentrada, que de un gas conteniendo al lado de cloro elemental y gas inerte, también cloro combinado en forma de  $HCl$  y agua. En este último caso se tendría que transformar primero el  $HCl$  en  $Cl_2$ . La recuperación del cloro en estado elemental resulta en cambio de suma importancia, porque

350.

solo entonces sirve para la cloración de óxidos metálicos y solo en esta forma resulta un proceso económico.

Debido a este motivo resulta también ventajoso, dosificar lo más reducida posible la cantidad de vapor de agua y/o hidrógeno, empleados en la combustión del  $CO$  a

355.

fin de producir una llama, pues solo así se impide ampliamente la formación de ácido clorhídrico y vapor de agua.

Realizando el procedimiento en escala técnica, se efectúa con ventaja la combustión en presencia de 0'1 - 0'25% volumétricos de vapor de agua, calculado sobre la

360.

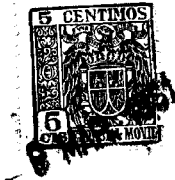
totalidad del volumen de gases de la reacción auxiliar.



- En el caso de mantener, no solo desde fuera, alrededor de la mezcla de gases de reacción una llama compuesta de gas combustible y oxígeno, sino quedando la llama también en el interior del gas de reacción rodeada de dicho gas, se debe también mantener, de acuerdo con la invención, la proporción de agua del "gas vecino" interior, en , o mejor por debajo, del límite máximo admisible según la presente invención. Si se conduce, por ejemplo, alrededor de una corriente central de monóxido de carbono, una corriente de oxígeno; rodeando a ésta una corriente de mezcla de gases de reacción y alrededor de esta última, nuevamente una corriente de oxígeno , y finalmente en el extremo exterior, rodeando el oxígeno, una corriente de monóxido de carbono, produciéndose tanto en el centro , como asimismo en la parte exterior, la combustión del CO con formación de una llama, entonces se debe suministrar en este caso el oxígeno para la llama central y la exterior, en forma de "gas vecino" , con el contenido de agua indicado en la invención como límite máximo, con objeto de evitar el atasco del orificio de salida de la mezcla de gases de reacción. Con una sucesión distinta de los gases es preciso suministrar , según invención, siempre con un contenido de agua, de límite máximo, los gases cuya corriente sale junto a la corriente de gases de reacción.
- 365.
- 370.
- 375.
- 380.
- 385.
- 390.
- Empleando gas combustible que contiene CO, se debe naturalmente tener también en cuenta para las llamas auxiliares (la interior y la exterior) la regla según la invención, que determina, para la producción de dicha llama auxiliar, el mínimo de vapor de agua, calculado sobre el volumen total de los gases auxiliares.

196935

- 15 -



La mezcla del vapor de cloruro metálico con el gas que contiene oxígeno, puede realizarse de diferente manera. Se puede conducir el gas que contiene oxígeno, a un alambique, respectivamente a la cámara de sublimación del cloruro metálico que se desea volatilizar, y luego precalentar la mezcla, si fuese necesario, conjuntamente en un precalentador mediante vapor a alta presión, gas o en forma eléctrica, o de otra manera de por sí conocida. Pero, también podrán volatilizarse primero los cloruros metálicos solamente, precalentándose eventualmente, y solo después mezclarlos con el gas que contiene oxígeno, frío o precalentado.

También se puede sobrecalentar a presión el cloruro metálico líquido, dejándolo salir en estado líquido por una tobera y pulverizarlo juntamente con un gas que contiene oxígeno, eligiéndose ventajosamente las temperaturas y la presión de ambos componentes que se desea mezclar, de tal forma que el componente de cloruro metálico resulte gaseoso después de la mezcla. También puede efectuarse esta mezcla inmediatamente antes de la entrada en la cámara de reacción. Puesto que todas las operaciones preparatorias: destilación, mezcla, precalentamiento, se verifican a temperaturas por debajo de 500° C., resulta posible realizarlas en aparatos metálicos.

Puede utilizarse también una mezcla de gases de reacción compuesta de vapor de cloruro metálico y oxígeno puro; pero igualmente podrá emplearse una mezcla que contiene además un gas inerte, tal como nitrógeno o ácido carbónico. Con la adición del gas inerte podrá dosificarse el tamaño de grano del óxido metálico obtenido; diluyendo progresivamente con gas inerte, el grano será cada vez más pequeño.

Con parecido efecto, puede suministrarse el gas



425. inerte, parcial, total o no mezclado, introduciendolo entonces ventajosamente en la cámara de reacción, entre el gas de reacción y los gases de la reacción auxiliar. Puesto que, en este caso se pone primero en contacto con la corriente saliente de gases de reacción, valdrá entonces para este gas inerte en lugar de los gases de la reacción auxiliar, el límite máximo del contenido de vapor de agua, fijado según la invención.

430. No es imprescindible que la mezcla de gases de reacción contenga toda la cantidad estequiométrica del oxígeno para la descomposición del cloruro metálico; se puede utilizar una mezcla que contenga menos que la cantidad estequiométrica, introduciendo a la reacción el oxígeno restante, ventajosamente con un exceso de 5 - 20% vol.

435. juntamente con el oxígeno para la combustión del gas combustible o bien separadamente.

440. Conviene que la mezcla contenga como mínimo el 50% del oxígeno estequiométrico. Para la obtención de óxidos metálicos con grano uniformemente fino, será ventajoso mezclar al vapor de cloruro metálico la cantidad estequiométrica de oxígeno, o bien mejor todavía un exceso de 20 - 50% y más.

445. El procedimiento según la invención vale también para la obtención de óxidos mezclados, a una proporción cualquiera de dicha mezcla.

El procedimiento puede realizarse en aparatos que son de por sí conocidos. Y, según la invención, se prestan para ello particularmente los aparatos representados como ejemplos, no limitativos, en los adjuntos dibujos, en los que:

450. La fig. 1 representa un corte vertical esquemático



por la cámara de reacción.

Fig. 2 es un corte horizontal por A - A de fig. 1, atravesando el aparato por el que se suministran los gases de reacción (mechero).

455. Fig. 3 muestra un segundo tipo de mechero en corte horizontal.

Fig. 4 es un corte horizontal por un tercer tipo de mechero.

460. Fig. 5 muestra una cuarta variante de un mechero en corte horizontal.

Como se desprende de la fig. 1, un aparato adecuado para la realización del procedimiento se compone en general de una cámara de reacción a cuyas paredes estarán ventajosamente bien aisladas y eventualmente dispuestas para calefacción; de un dispositivo de entrada b para los gases (mezcla de reacción, gases de la reacción auxiliar, gases inertes ) que se conducen a la cámara de reacción, tal como se describirá a continuación más detalladamente, en algunos ejemplos. Asimismo contiene el aparato un embudo c para dar salida al óxido metálico precipitado, y una conducción de salida d para los gases de reacción que, por su contenido de óxido metálico, se conducen a una instalación purificadora de polvo, no representada en el dibujo.

475. Fig. 2 muestra en corte horizontal un dispositivo de entrada b para los gases que han de ponerse en reacción, compuesto de tres tubos concéntricos. Por el tubo 1 puede introducirse la mezcla de gases de reacción; por el tubo 2 uno de los componentes de la reacción auxiliar, p.ej., un gas combustible con el contenido máximo de agua definido por la invención, y a través del tubo 3 se introduce el

480.



otro componente de la reacción auxiliar, por ejemplo el gas que contiene oxígeno.

485. Según fig. 3 se compone el dispositivo de entrada b de 4 tubos concéntricos, sirviendo también en este caso el tubo interior 4 para la entrada de la mezcla de gases de reacción, el tubo 5 p.ej., para introducir un gas inerte con proporción de agua limitada en su máximo, y los tubos 6 y 7 para la entrada de los gases de la reacción auxiliar.

490. De acuerdo con la fig. 4 se compone el dispositivo de entrada b de 5 tubos concéntricos, pudiendo proceder p. ej., de la siguiente manera: a través del tubo central 8 se suministra un gas combustible; por el siguiente tubo 9 entra un gas que contiene oxígeno; a través del tubo 10 entra la mezcla de gases de reacción; por el tubo 11 un gas combustible y a través del tubo 12 un gas que contiene oxígeno.

495. El gas con oxígeno que pasa por el tubo 9 y el gas combustible introducido por el tubo 11, han de mostrar en este caso el contenido máximo de agua, limitado según invención. Pero, también podrá funcionar el dispositivo con otro orden sucesivo de los gases,

500.

El mechero según fig. 5 se compone de un tubo central 13 y se disponen alrededor del mismo un determinado número (en este caso 12) de tubos 14 en forma anular y simétrica. Dicho anillo de tubos individuales queda envuelto por un amplio tubo suelto 15, encerrado por su parte dentro de otro tubo más amplio 16. El mechero funciona, p.ej., de la siguiente manera: por el tubo central entra oxígeno y a través de todos los tubos 14, dispuestos en círculo, la mezcla de gases de reacción; por el espacio entre el tubo central 13, el tubo concéntrico 15 y los diferentes tubos 14,

505.

510.



pasa monóxido de carbono, con una proporción máxima de agua, limitada según invención; y por el espacio anular entre los tubos 15 y 16 pasa igualmente oxígeno.

Más detalladamente se explicará el procedimiento y su realización en los siguientes ejemplos:

EJEMPLO 1.

Se utiliza una cámara de reacción, según fig. 1 a la que se conducen, a través de un mechero 2 según fig. 2, simultáneamente los siguientes gases y cantidades:

520. A través del tubo central 1 se introduce una mezcla de 1 vol.  $\text{SiCl}_4$  y 1 vol.  $\text{O}_2$ , a una velocidad de salida de 10 m/seg. y una temperatura de 100° C.; por la tubería 2, 1 vol.  $\text{O}_2$  con un contenido de vapor de agua de 0'75% a una velocidad de 2 m/seg.; y por la tubería 3 una mezcla de
525. 0'5 vol. CO y 0'5 vol.  $\text{H}_2$ , a una velocidad de salida de 1 m/seg. Se procede, encendiendo al principio del proceso primero la mezcla combustible de gases por medio del oxígeno cuya corriente llega por el tubo 2, produciendo la llama, y solamente después se introduce por el tubo central la mezcla de vapor de cloruro. Durante todo el tiempo en que se quiere efectuar la descomposición de la mezcla de  $\text{SiCl}_4$ , tiene que permanecer encendida la llama del gas combustible con el oxígeno.
- 530.

- De acuerdo con la importancia de la producción se dimensionarán las secciones de las diferentes tuberías de acceso de tal modo que, tanto las proporciones de volúmenes citados de los diferentes gases, como también las velocidades de las corrientes, puedan ser mantenidas. Según se elija la dimensión del mechero, se podrán obtener cantidades desde
540. menos de 0'5 kgs./hora, hasta más de 50 kgs./hora. Se



mantiene la temperatura en la cámara de reacción a 950° C. Funcionando el servicio sin interrupción durante 12 horas y más, se obtendrá un  $\text{SiO}_2$  muy fino, con una dimensión de grano menor de  $0.1 \mu$ . De la misma manera se inicia también el servicio para el procedimiento en los otros ejemplos.

545. Si se indican en estos ejemplos las cantidades de gas en volúmenes, valdrá también en aquellos casos referente a dimensión de las secciones de los tubos para conseguir determinada producción, lo dicho en este ejemplo.

550.

EJEMPLO 2.

Se utiliza la misma disposición del ejemplo 1. Por el tubo central 1, se introduce una mezcla de vapores de 1 vol.  $\text{AlCl}_3$ , 2 vol.  $\text{O}_2$  y 2 vol  $\text{N}_2$ , a una temperatura de 150° C. A través del tubo 2 pasan 1.5 vol.  $\text{O}_2$  con una proporción de vapor de agua de 0.5% vol., y por la tubería 3 se introduce una mezcla de gases de 0.5 vol.  $\text{CH}_4$  y 0.5 vol.  $\text{N}_2$ . En este caso se eligen las secciones de los 3 tubos de tal modo, que la velocidad de salida de la mezcla de cloruros sea de 15 m/seg., la del oxígeno 1 m/seg., y la del gas  $\text{CH}_4$  2 m/seg. Se mantiene la temperatura de la cámara de reacción a 900° C. Durante el servicio sin perturbaciones se obtiene un  $\text{Al}_2\text{O}_3$  muy fino de composición regular.

555.

EJEMPLO 3.

Se utiliza una cámara de reacción según fig. 1, con una instalación de mechero según fig. 3. A través del tubo central 4 del mechero se introduce una mezcla, compuesta de 1 vol. de vapor de  $\text{TiCl}_4$ , 0.05 vol. de vapor de  $\text{SiCl}_4$ , 1.3 vol.  $\text{O}_2$  y 2 vol.  $\text{N}_2$ , a una velocidad de 4 m/seg. y una temperatura de 120° C. Por el tubo 5 se introducen 0.5 vol.  $\text{N}_2$  a una velocidad de 5 m/seg. y un contenido de agua de

560. 570.

196935



- 0'005% vol. En lugar de N<sub>2</sub> podrá emplearse también CO<sub>2</sub>.  
Por el tubo 6 pasa una mezcla compuesta de 1 vol. CO y 1 vol. de N<sub>2</sub> con una proporción de vapor de agua de 0'005% vol. a una velocidad de salida de 2 m/seg.; y a través del tubo
575. 7 se hacen pasar 0'5 vol. O<sub>2</sub> con un contenido de vapor de agua de 0'1% vol. a una velocidad de salida de 1 m/seg. La temperatura del horno se ajusta a 800 hasta 850° C. En servicio continuo se puede obtener un TiO<sub>2</sub>, compuesto de unos 95% de anatas y una capacidad colorante de 1250.
580. Si se emplea el nitrógeno, introducido a través del tubo 5, con un contenido de agua mayor de 0'05%, se formarán al cabo de unas 1½ horas en los extremos del tubo 4 unos apéndices que, al cabo de otras 1½ horas aproximadamente conducirán al atasco y la interrupción del servicio. Y el producto
585. que en este caso resulta, solo tiene una capacidad colorante de 1050 - 1100.

EJEMPLO 4.

Se utiliza una cámara de reacción según fig. 1, en combinación con un mechero según fig. 4. Los tubos de dicho mechero tienen las siguientes dimensiones:

- 590.
- |              |     |           |
|--------------|-----|-----------|
| Tubo central | 8:  | 5/7 mm.   |
| Tubo         | 9:  | 9/10 mm.  |
| Tubo         | 10: | 13/15 mm. |
| Tubo         | 11: | 17/19 mm. |
| 595. Tubo    | 12: | 21/23 mm. |

A través del tubo central 8 se introduce oxígeno puro a una velocidad de 100 cm./seg. Este oxígeno contiene el 0'08% vol. de vapor de agua. Por el tubo 9 pasa gas de CO a una velocidad de salida de 110 cm./seg. y un

600. contenido de agua menor del 0'1% vol. A través del espacio



entre los tubos 11 y 10 se hace pasar igualmente CO puro con el mismo contenido de vapor de agua, pero a una velocidad de 200 cm./seg.; y entre los tubos 12 y 11 pasa nuevamente O<sub>2</sub> puro a una velocidad de 90 cm./seg. y un contenido de vapor de agua de 0'08% vol.

605.

Estas 4 corrientes de gas se van encendiendo formando llama, y luego se introduce a través del espacio comprendido entre los tubos 10 y 9, una mezcla de TiCl<sub>4</sub>/AlCl<sub>3</sub>/SiCl<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, a una velocidad de 7'5 m/seg. Dicha mezcla contiene 1 vol. de TiCl<sub>4</sub>; 0'01 vol. de AlCl<sub>3</sub>; 0'005 vol. de SiCl<sub>4</sub>; 1'5 vol. de O<sub>2</sub> y 1'5 vol. de N<sub>2</sub>. Se la calienta previamente, antes de su entrada en el mechero, a unos 150° C. Se mantiene la temperatura en el horno a 1200° C. Durante el servicio, sin perturbaciones se obtiene un TiO<sub>2</sub>

610.

con una proporción de rutilo del 98% y una capacidad colorante de 1650. Pero, si se aumenta el contenido de agua del CO a 0'05% vol. se forma al cabo de unas 2 horas un apéndice en los tubos; la capacidad de mezcla del TiO<sub>2</sub> desciende a 1500, la proporción de rutilo a 80% y al cabo de otras

615.

dos horas aproximadamente, ha de interrumpirse el servicio a causa del atasco. Si se reduce el contenido de agua del oxígeno por debajo de 0'08 % vol., por ejemplo a 0'01% vol., quedando el contenido de agua del CO por bajo

620.

de 0'01% vol., se obtiene antes de introducir la mezcla de cloruros titánicos, una llama de CO que quema bien. Pero, tan pronto como se introduce la mezcla, la llama quemará irregularmente y con frecuencia se apaga al cabo de poco tiempo. Y después de esto, ya no se obtiene ningún TiO<sub>2</sub> que pueda servir para aplicación a pigmentos.

625.

630.

Si se aumenta la cantidad de producción de TiO<sub>2</sub>



a varios Kgs./hora, manteniendo las velocidades de corriente y las relaciones de volúmenes, pero variando en forma correspondiente las dimensiones del mechero, el contenido de agua del oxígeno podrá bajarse a menos de 0'08% vol. p.ej., a 635. unos 0'02% vol. sin que se produzca un apagón de la llama y sin que empeore la calidad del producto.

EJEMPLO 5.

Se utiliza una cámara de reacción según fig. 1, con una instalación de mechero según fig. 5. A través 640. del tubo central 13 se introducen 0'5 vol. de oxígeno puro, con un contenido de hidrógeno de 0'25% vol. y menos de 0'1% vol. de agua, a una velocidad de 2 m./seg. Por los tubos 14 dispuestos en forma de anillo se introduce en total una mezcla compuesta de 1 vol. de  $TiCl_4$ ; 0'02 vol. de  $AlCl_3$ ; 645. 0'01 vol. de  $SiCl_4$ ; 1'5 vol. de  $O_2$  y 1'5 vol. de  $N_2$ , a una temperatura de 150° C. y una velocidad de salida de 10 m/seg.

A través del espacio libre comprendido entre los tubos 15 y 13, se hacen pasar 1'5 vol. de gas CO, con un contenido de agua de 0'001 % vol. y a través del espacio 650. anular entre los tubos 16 y 15, 1 vol. de oxígeno, en las mismas condiciones que el oxígeno central. Se mantiene la temperatura de la cámara de reacción a 120° C. En servicio continuo se obtiene un  $TiO_2$  con una proporción de rutilo de unos 98% y una capacidad constante de coloración de unos 655. 1600.

Pero, si en este caso se aumenta el contenido de agua del gas CO a 0'1 % vol. , se forma al cabo de varias horas un apéndice de  $TiO_2$  en los orificios del mechero, descendiendo la capacidad colorante del  $TiO_2$  a 1400 y menos, 660. y después de algun tiempo tiene que interrumpirse el servicio.

EJEMPLO 6.

Se utiliza la misma disposición que en el ejemplo 1. A través del tubo central 1 de un mechero, según fig. 2, se introduce una mezcla de 1 vol. de  $ZrCl_4$ ; 1'5 vol. de  $O_2$  y 1'5 vol. de  $N_2$ , a una temperatura de  $300^\circ C.$  y una velocidad de salida de 5 m/seg. Por el tubo 2 se hacen pasar 0'8 vol. de oxígeno puro, a una velocidad de 2 m/seg. y por el tubo 3, 1 vol. de una mezcla de gases compuesta de 0'8 vol. de  $CO$ , 0'1 vol. de  $C_2H_2$  y 0'1 vol. de  $N_2$ , a una velocidad de 2 m/seg. Se mantiene la temperatura del horno a  $1200^\circ C.$

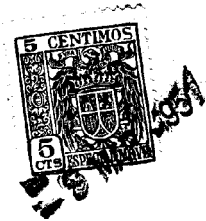
Con un contenido de vapor de agua del oxígeno que pasa por el tubo 2, por bajo de 0'1% vol., se obtiene en el servicio continuo un  $ZrO_2$  muy fino, de tamaño constante de grano. Pero, si en este caso se aumenta el contenido de agua en el oxígeno a 0'5% vol. se forma en breve tiempo en los extremos del tubo un apéndice de  $ZrO_2$ , resultando un grano mucho más grueso, y al cabo de algunas horas ha de interrumpirse el servicio por atasco de los orificios de salida.

Las capacidades de coloración del  $TiO_2$  mencionadas en los ejemplos se han determinado a base del método de la "National Lead Co.", descrito en "Gardner", Physical and Chemical Examination of Paints, Varnishes, Lacquers and Colours, 10ª edición 1946, página 44. Los valores se basan en una escala arbitraria en la que el rutilo, actualmente disponible en el mercado, recibe un valor de aproximadamente 1500, y el anatas comercialmente accesible un valor de unos 1200.

690.

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 cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye su esencia y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de óxidos metálicos finamente repartidos, a partir de cloruros metálicos volátiles"; caracterizándose por lo siguiente:
- 695.
700. 1ª.- Procedimiento para la obtención de óxidos metálicos finamente repartidos, a partir de cloruros metálicos volátiles, caracterizándose porque se obtienen dichos óxidos metálicos finamente repartidos mediante descomposición de vapores de cloruros metálicos con gases que contienen oxígeno, inflamando una mezcla compuesta de vapor de cloruro metálico y gas conteniendo oxígeno mediante una reacción auxiliar exotérmica de gases suministrados por separado, produciendo una llama y descomponiendo así la
705. mezcla, manteniendo la proporción de agua de la corriente de gases que en primer término se pone en contacto con la
710. mezcla saliente de gases de reacción, por debajo del límite que, al sobrepasarlo, da lugar a la formación de costras en la zona de contacto.
715. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizándose porque la corriente de gas que en primer lugar se pone en contacto con la mezcla saliente de gases de reacción, tiene un contenido de agua del 1% volumétrico como máximo, ventajosamente menos de 0'1% vol.
720. 3ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª y



2ª, caracterizado porque uno de los gases de la reacción auxiliar llega a ponerse en primer término en contacto con la mezcla saliente de gases de reacción.

725. 4ª.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el primero que se pone en contacto con la mezcla saliente de gases de reacción es un gas inerte.

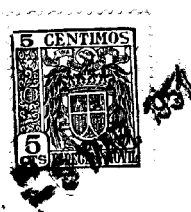
730. 5ª.= Procedimiento, según reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizándose porque la reacción auxiliar química exotérmica consiste en la combustión de un gas combustible con gas que contiene oxígeno.

735. 6ª.= Procedimiento, según reivindicación 5ª, caracterizándose porque la reacción auxiliar química exotérmica consiste en la combustión de monóxido de carbono con gas que contiene oxígeno.

740. 7ª.= Procedimiento, según reivindicaciones 5ª o 6ª, caracterizándose porque se conduce a la cámara de reacción el gas combustible y el gas conteniendo oxígeno, necesario para su combustión e introducido por lo menos parcialmente separado de la mezcla de gases de reacción, en corrientes de gas colocadas una dentro de la otra y envolviendo la corriente de gases de reacción.

745. 8ª.= Procedimiento, según reivindicación 6ª, caracterizado porque empleando gases conteniendo monóxido de carbono en concepto de gas combustible, se realiza la combustión del monóxido de carbono con gas que contiene oxígeno, en presencia de por lo menos 0'01% volumétricos de vapor de agua, calculado sobre el volumen global de los gases de la reacción auxiliar.

750. 9ª.= Procedimiento, según reivindicación 8ª,



caracterizado porque la combustión del monóxido de carbono se realiza en presencia de 0'1 - 0'25% de vapor de agua, calculado sobre el volúmen global de los gases de la reacción auxiliar.

755. 10<sup>a</sup>.= Procedimiento, según reivindicaciones 8<sup>a</sup> y 9<sup>a</sup>, caracterizado porque el gas de la reacción auxiliar que primero se pone en contacto con la corriente de gases de reacción, tiene una proporción de agua por debajo del 0'1% vol. mientras el otro gas de la reacción auxiliar muestra un

760. contenido de agua mayor del 0'1% vol. ventajosamente de 0'1 hasta 0'5% volumétricos.

765. 11<sup>a</sup>.= Procedimiento, según reivindicaciones 9<sup>a</sup> y 10<sup>a</sup>, caracterizado porque el gas de la reacción auxiliar que primero se pone en contacto con la corriente de gases de reacción, tiene una proporción de agua por debajo del 0'1% vol. mientras el otro gas de la reacción auxiliar muestra un contenido de hidrógeno combustible mayor del 0'1% vol., ventajosamente de 0'1 hasta 0'5% vol., calculado en forma de H<sub>2</sub>.

770. 12<sup>a</sup>.= Procedimiento, según reivindicaciones 1<sup>a</sup> - 11<sup>a</sup>, caracterizándose porque inflamando la mezcla de gases de reacción con por lo menos una llama exterior y otra interior, el contenido de vapor de agua de cada una de las corrientes que primero se pone en contacto con la mezcla de gases de reacción, queda por debajo del límite máximo fijado en las

775. reivindicaciones anteriores.

780. 13<sup>a</sup>.= Procedimiento, según reivindicación 11<sup>a</sup>, caracterizado porque al inflamar la mezcla de gases de reacción con por lo menos una llama exterior y otra interior, de CO y gas conteniendo oxígeno, la reacción de combustión de cada una de dichas llamas, se verifica en presencia de la

196935

- 28 -



cantidad de vapor de agua fijada en la reivindicación 9ª, respectivamente 10ª.

785. 14ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, para la obtención de bióxido titánico finamente repartido, caracterizándose porque la corriente de gas que primero se pone en contacto con la mezcla saliente de vapor de cloruro titánico y gas que contiene oxígeno, tiene una proporción de agua del 0'2% vol. como máximo, ventajosamente menos de 0'01% volumétricos.

790. 15ª.- Procedimiento, según reivindicación 14ª, caracterizado porque la mezcla de gases de reacción de vapor de cloruro titánico y gas conteniendo oxígeno, se pone en contacto con gas que contiene monóxido de carbono, mostrando éste un contenido de vapor de agua menor de 0'01% vol. y en este caso se quema el gas conteniendo monóxido de carbono con gas que contiene oxígeno y que muestra una proporción de vapor de agua de 0'1 hasta 0'5% volumétricos.

800. 16ª.- Procedimiento para la obtención de óxidos metálicos finamente repartidos, a partir de cloruros metálicos volátiles; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, e ilustrado en los adjuntos dibujos.

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

Madrid, 8 MAR. 1951

SKUREFABRIK SCHWEIZERHALL.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MOJET

196935

196935

Fig. 1

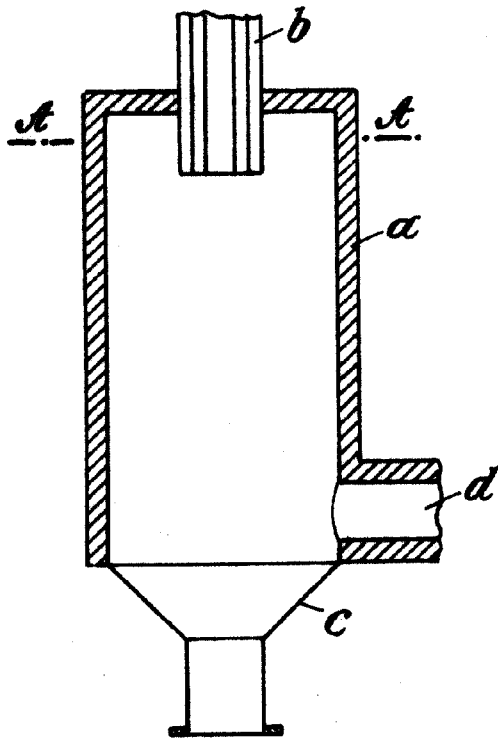


Fig. 2

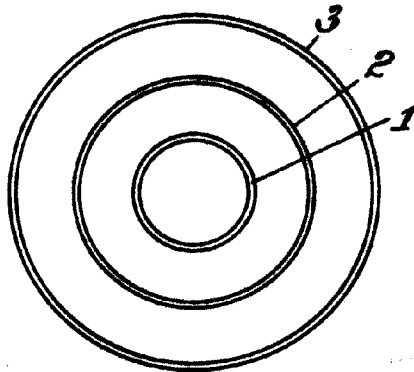


Fig. 3

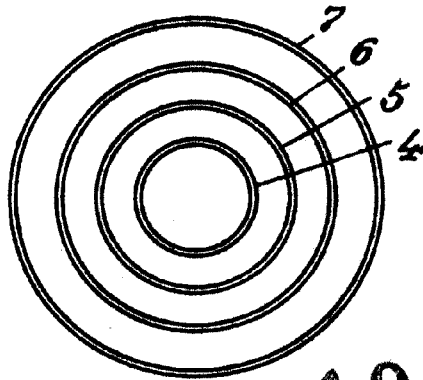


Fig. 4

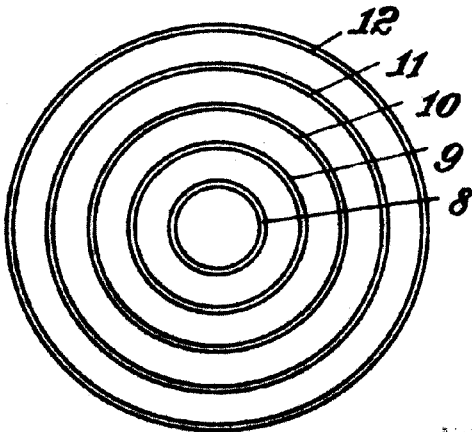
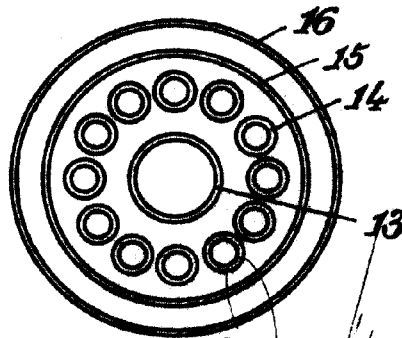


Fig. 5



196935

Madrid, 9 MAR. 1951

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y NOBLET