



PATENTE DE INVENCION

220731

220731

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para la clorinación selectiva de
"materias primas, que contienen óxido de titanio y
"hierro, especialmente de ilmenita".

=====

SOLICITANTE: SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL, entidad suiza,
domiciliada en Schweizerhalle, Suiza.

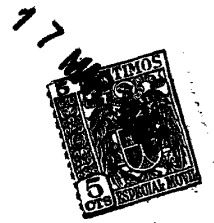
=====

Este invento describe un procedimiento
continuo para la clorinación selectiva de materias que
contienen óxido de titanio y de hierro, respectivamente,
por medio de una mezcla gaseiforme de monóxido de carbono
y cloro.

5.

Se conoce, por ejemplo, por la patente alemana
531.207 que en el caso de tratar ilmenita con una mezcla
gaseiforme de cloro y monóxido de carbono a temperaturas
superiores a 700° C., se clorinan, a la vez, el óxido
de hierro y el óxido de titanio. En los procedimientos

10.



hasta ahora conocidos, por ejemplo, por la patente inglesa nº 553.056, para clorinar, de modo selectivo, la ilmenita mediante una mezcla de $\text{CO} + \text{Cl}_2$, se intentó transformar solamente el óxido de hierro en hierro-3-cloruro volátil, empleando una cantidad de monóxido de carbono suficiente solo para la reducción del óxido de hierro y volatilizarlo, para obtener unos residuos ricos en óxido de titanio.

15.

20.

25.

30.

35.

40.

De esta forma, se clorinaron aglomerados de ilmenita en un horno de bóveda, a temperaturas de $850^\circ \text{C}.$ - $1100^\circ \text{C}.$, mediante una mezcla gaseiforme compuesta de una parte en volumen de CO y dos partes en volumen de Cl_2 , para eliminar el hierro; en esta ocasión, se obtuvo un producto residual que contenía

menos que el 90% TiO_2 . Prescindiendo de que en el mencionado recinto de temperaturas, no se puede retener, por completo, la clorinación del titanio, aunque se empleara una cantidad de CO menor que la necesaria, esta clorinación selectiva transcurre bajo un aprovechamiento muy incompleto del cloro, con tal que los gases de combustión arrastren consigo grandes cantidades de cloro, lo que no es muy favorable en cuanto a la economía de este procedimiento.

Se ha podido averiguar, pues, que se puede volatilizar, casi por completo, el contenido en hierro de la ilmenita y otros minerales que contienen, a la vez, titanio y hierro, en forma de cloruro de hierro, reteniendo, prácticamente, la cantidad total de titanio, en forma de su óxido, si se le suministra a una capa de torbellino consistente en mineral de óxido de titanio



- lo más completamente desprovisto de hierro , con un contenido de, por ejemplo, menos del 8% en óxido de hierro, preferentemente menos del 5%, material que contiene óxido de titanio y un contenido mayor de óxido de hierro, pero preferentemente, mineral reciente, de forma continua, clorinando esta capa de torbellino, a la temperatura de 800 hasta 950° C. mediante una corriente ascendente que tenga la velocidad suficiente para mantener continua dicha capa y que se componga de cloro y, preferentemente, un exceso de monóxido de carbono y sacando, de modo continuo, en un lugar opuesto al de entrada el óxido de titanio desprovisto de hierro, procedente de la capa de torbellino, así como cloruro de hierro gaseiforme, en un lugar que se encuentra encima de la capa de torbellino.
- 45.
- 50.
- 55.
- No era de esperar que se pudiera clorinar de forma selectiva, el óxido de hierro, a una temperatura a la que, como es sabido, empieza ya la clorinación del óxido de titanio que se encuentra en una capa de torbellino, cuya concentración en óxido de hierro es reducida, sin que se ataque por los gases de clorinación el óxido de titanio existente en mucho mayor cantidad.
- 60.
- Se pudo demostrar, durante las pruebas, que tiene la mayor importancia el mantenimiento de la temperatura dentro de los límites prescritos por este invento. Debajo de 800°, aproximadamente, la velocidad de reacción del óxido de hierro es, a causa de la reducida concentración en óxido de hierro, tan pequeña que el aprovechamiento del cloro es malo y poco
- 65.
- 70.



- económico, frente a las velocidades necesarias para el mantenimiento de la capa de torbellino, Por encima de 950^o, por otra parte, empieza ya, a causa de la gran concentración en óxido de titanio existente en
75. la capa de torbellino, la clorinación del óxido de titanio en tal grado que ya no se puede verificar la clorinación selectiva. Muy importante para el éxito de la clorinación selectiva es, además, el mantener fija la concentración de hierro en la capa de torbellino.
80. Si las concentraciones de hierro son demasiado altas, se clorina, claro está, solamente el óxido de hierro, pero por otra parte, contiene el material sólido sacado de la capa de torbellino, de forma continua, grandes cantidades de óxido de hierro. Si las concentraciones
85. de hierro en la capa de torbellino son demasiado bajas, se hace insuficiente el grado de aprovechamiento del cloro, especialmente, en los recintos de temperatura bajos y, por otra parte, puede existir, especialmente, en los recintos de temperatura superiores, la clorinación del
90. óxido de titanio, de forma considerable. La capa de torbellino debe tener, por lo tanto, todavía un contenido de, al menos 1% en óxido de hierro.
- Para poder aprovechar, casi por completo, el cloro empleado importa, además, mantener fija una altura
95. mínima de la capa de torbellino. Se ha demostrado que se puede alcanzar el aprovechamiento completo con una altura de capa de 30 cm. (estado de reposo); en la práctica, conviene trabajar con una altura de capa de 50 - 100 cm. Para poder trabajar con alturas inferiores,
100. se puede proceder de forma que se subdivide la capa en



dos o más capas conectadas en serie de alturas reducidas, con lo que se mantienen en la capa de torbellino, a la que se suministra el mineral reciente, concentraciones en óxido de hierro relativamente altas.

105. Con el fin de conseguir buenos éxitos selectivos, es decir, para obtener un cloruro de hierro más puro y libre de titanio y unos residuos de titanio muy ricos en su óxido, se le debe prestar atención, también, al tamaño de los granos del material en
110. cuestión. Si se emplea un grano muy fino, la clorinación se efectúa, por sí, menos selectiva, siendo atacado, fácilmente, el óxido de titanio, ni tampoco se puede evitar que los gases de clorinación arrastren cierta cantidad de polvo, junto con el vapor de cloruro
115. de hierro. Por estas razones, resulta imposible la obtención de un óxido de hierro libre de titanio, disponiendo de un material demasiado fino. Estas dificultades ya no se presentan, si se emplean materiales con un tamaño de grano mayor de 60 mallas por centímetro,
120. pues, de modo sorprendente, el grano grande queda desprovisto de hierro sin que se modifique su tamaño, teniendo lugar, solamente, una reducción de la densidad. Por lo tanto, el tamaño del grano se mantiene igual en la capa de torbellino. Si se emplea un material
125. de grano más grueso, el polvo arrastrado, que contiene el óxido de titanio, junto con los gases de clorinación, es tan reducido que se obtiene un cloruro de hierro que contiene una cantidad menor del 1% de materias impuras. Los resultados más ventajosos en cuanto al
130. éxito selectivo y al grado de aprovechamiento del cloro



se obtienen con granos entre 10 - 60 mallas/cm.

Las velocidades de gas empleadas dependen del tamaño de grano del material y deben ser un poco mayores que las velocidades críticas que son necesarias para mantener la capa de torbellino.

135.

La selectividad de la clorinación se puede mejorar, aún, de forma que se suministra la materia bruta en estado caliente, preferentemente, a una temperatura superior a 200 hasta 900°.

140.

La selectividad de la clorinación se influye, solo de forma muy reducida, por la proporción existente entre el monóxido de carbono y el cloro. También en el caso de un gran exceso relativo en monóxido de carbono, la clorinación se puede efectuar de forma que se

145.

clorina solamente, el óxido de hierro. Pero, siendo importante la condición de mantener muy alto el grado de aprovechamiento del cloro, conviene trabajar con cierto exceso en monóxido de carbono; de este modo, se pueden alcanzar altos grados de aprovechamiento

150.

del cloro. Es una ventaja muy especial de este procedimiento descrito en el invento, que se efectúa en ausencia de carbono sólido, el que el cloro está casi a completa disposición para la cloración del óxido de hierro, no siendo perdido a causa de reacciones

155.

secundarias, lo que ocurre en otros procedimientos, en los que se emplea carbono sólido, en forma de cok o de carbón como agentes de reducción. El carbono sólido contiene, casi siempre, mas o menos hidrógeno o agua que entra en reacción con el cloro, formando ácido

160.

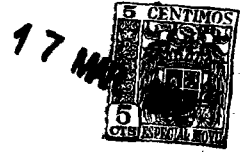
clorhídrico que no interviene en el proceso de clorina-



ción. En la clorinación mediante el monóxido de carbono y el cloro, se puede evitar, casi por completo, la formación de este ácido, puesto que el material suministrado se puede secar, previamente, con lo que no contiene
165. ni agua ni hidrógeno.

Los residuos secados, después del proceso de clorinación, se componen hasta del 90% y más del 95% de dióxido de titanio y contienen muy poco óxido de hierro. Los residuos sirven de material de partida
170 para la elaboración de compuestos de titanio de diferentes clases, se pueden descomponer, fácilmente, mediante el ácido sulfúrico, y se pueden convertir, según métodos de por sí conocidos, en pigmento de óxido de titanio. Este material se puede someter a una
175. segunda clorinación, para obtener cloruro de titanio, dejándolo en una segunda capa de torbellino, a temperaturas elevadas, con otras cantidades de una mezcla de cloro y monóxido de carbono.

Se ha podido demostrar que esta segunda
180. clorinación de los residuos anteriores se efectúa, sin molestias, y con buen rendimiento, respecto al cloro y monóxido de carbono, a temperaturas de 950 - 1150° C. Son menos adecuadas las temperaturas superiores a 1150° C. ya que en este caso ya se presentan los fenómenos de
185. la escorificación que dificultan muchísimo el mantenimiento de la capa de torbellino. Es conveniente, también, en la clorinación de segundo grado, trabajar con cierto exceso en monóxido de carbono, puesto que esto aumenta el aprovechamiento del cloro. Como se clorinan y volatilizan, en este segundo grado de clorinación, no solamente
190.



195. el óxido de titanio, sino tambien los demás óxidos existentes, como por ejemplo Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , etc. se puede efectuar esta segunda clorinación, prácticamente, sin residuos. Para conseguir buen aprovechamiento del cloro, la altura de la capa se mantiene a 30 hasta 100 cm.

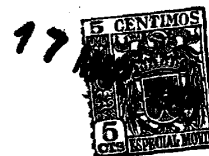
200. La segunda clorinación se puede efectuar de forma continua a la primera, conduciendo, por ejemplo, a través de un orificio de derrame, los residuos sacados de la primera capa de torbellino a una segunda capa de segundo grado que se encuentra directamente debajo de la primera.

205. El hierro-tres-cloruro que sale del primer grado de la clorinación, en forma de vapor, junto con el ácido carbónico formado en la reacción y el cloro y monóxido de carbono eventualmente existentes, se puede condensar mediante la refrigeración y recoger en forma de fuego. Si se quiere oxidar el hierro-tres-cloruro, para recuperar el cloro y obtener el óxido de hierro, se puede prescindir de la condensación del cloruro y oxidar-

210. lo, directamente, en la corriente de gas, suministrándole aire u oxígeno. Es ventajoso efectuar la oxidación del hierro-tres-cloruro mediante oxígeno casi o completamente puro; los gases restantes de la oxidación contienen, después de la eliminación del óxido del

215. hierro formado, solamente cloro, ácido carbónico y oxígeno supérfluo. Si se conducen estos gases por encima de brasas de carbón, el oxígeno y el ácido carbónico se pueden transformar en CO, con lo que se puede aprovechar este gas residual, adicionándole cloro fresco, en la

220. clorinación del primero y del segundo grados.



E J E M P L O 220731

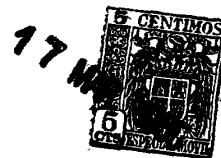
- En un horno de 40 cm. de diámetro se mantuvo sobre una parrilla una capa de torbellino de ilmenita desprovista de hierro, que contenía en promedio, a un
205. 5% FeO a una altura de 60 cm. A esta capa de torbellino se le suministraba continuamente desde un lado 18 kg./h de arena de ilmenita precalentada a 700° C. con 37% FeO y 57% TiO₂ y un tamaño de grano de 40 mallas/cm. A través de la parrilla de suministro una mezcla de gases consistente en 52 l/min.Cl₂ y 58 l/min.CO que era suficiente para
210. mantener en fuerte movimiento la capa. La temperatura se mantenía fija a 900° C. A través de un orificio de derrame, que estaba situado en el lado opuesto a la entrada se sacaron 11 kg/h de residuos aproximadamente, que
215. contenía 95% TiO₂ y 3% FeO (aproximadamente). En un primer periodo, el FeCl₃ se condensaba de los gases de clorinación y se eliminaron por hora 14 kg. FeCl₃, cuyo contenido era superior al 98% y menos del 0,3% en titanio. En un segundo periodo, se le suministró al gas
220. de clorinación sin condensar el FeCl₃, oxígeno, con lo que se convertía el FeCl₃ en Fe₂O₃.

- El óxido de titanio que salía del derrame y estaba casi completamente desprovisto de hierro se clorinó en una capa de torbellino situada directamente
225. debajo de la primera, a la temperatura de 1050° C. Se mantuvo también una altura de capa de 60 cm. y se empleaba una mezcla de gases compuesta de 99 l/min. Cl₂ y 106 l/min.CO para la clorinación. El óxido de titanio se convirtió, prácticamente por completo,
230. en cloruro de titanio con un grado de aprovechamiento del cloro de más del 95%.



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
235. son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza, con fecha 3 de abril de 1954, nº 4089, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor,
240. y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención, por 20 años en España: "Procedimiento para la clorinación selectiva de materias primas, que contienen óxido de
245. titanio y hierro, especialmente de ilmenita"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1.º.- Procedimiento para la clorinación selectiva de materias primas, que contienen óxido de titanio y
250. hierro, especialmente de ilmenita, por medio de una mezcla gaseiforme de monóxido de carbono y cloro, prescindiendo de carbono sólido para la reducción, caracterizado porque se suministra a una capa de torbellino consistente en mineral de óxido de titanio previamente casi completamente desprovisto de hierro, de modo contiguo, materias que
255. contienen óxido de titanio con un mayor contenido en óxido de hierro, preferentemente mineral fresco, clorinando esta capa de torbellino, a una temperatura de entre 800 y 950º C., mediante una corriente de gases, que contiene cloro y, preferentemente, un exceso en monóxido de carbono,
260. que sirve para mantener una velocidad suficientemente



- grande de la capa y sacando, de modo contiguo, en un lugar apartado de la entrada del material fresco, de la capa de torbellino óxido de titanio desprovisto de hierro y cloruro de hierro gaseiforme, en un lugar que se encuentra encima de la capa de torbellino.
265. 2º.- Procedimiento , según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque la capa de torbellino tiene un contenido en óxido de hierro menor del 8% , preferentemente, menor del 5%.
270. 3º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se suministra a la capa de torbellino el material convenientemente precalentado a 200 hasta 900º C. con un tamaño de grano de 10-60 mallas/cm. y porque se mantiene una altura de capa de 30-100 cm.
275. 4º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizándose porque se conducen, de forma continua, los residuos procedentes de la capa de torbellino y consistentes, en la mayor parte , en TiO_2 , a una segunda capa de torbellino y porque se transforma, a una temperatura de 950 hasta 1150º C, en cloruro de titanio, mediante cloro y monóxido de carbono.
280. 5º.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque se convierte el vapor de cloruro de hierro formado en el primer grado de clorinación, en óxido de hierro y cloro, empleando un gas que contiene un exceso de oxígeno.
285. 6º.- Procedimiento, según reivindicaciones 1ª, 4ª y 5ª, caracterizado porque se conduce el gas de oxidación procedente de la oxidación del cloruro de hierro, después de eliminar el óxido de hierro, por
- 290.



encima de brasas de carbón y se emplea, en su caso, después de añadirle cloro fresco, en la clorinación primera y/o segunda.

295. 7º.- Procedimiento para la clorinación selectiva de materias primas, que contienen óxido de titanio y hierro, especialmente de ilmenita; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 17 de marzo de 1955.

SAUREFABRIK SCHWEIZERHALL.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODET
P. F.