

4 JUL 1964

P- 26.841

Case H-128
HL Case Nº12114



300120

300120

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

formulada el 22 de Mayo de 1964, con el número 300.120

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NATIONAL LEAD COMPANY, entidad norteamericana, establecida en 111 Broadway, Nueva York, Estados Unidos de América, por:

" UN METODO PARA PRODUCIR TETRACLORURO DE TITANIO PURIFICADO "

Esta invención se refiere a un método para producir tetracloruro de titanio purificado.

Una de las principales impurezas en el $TiCl_4$ crudo, y la impureza que es más perniciosa, es el oxitricloruro de vanadio, $VOCl_3$. Los compuestos de vanadio dan al $TiCl_4$ un color marrón, que es perjudicial, si este material se ha de usar para la producción de pigmentos. Los oxicompuestos de vanadio contienen oxígeno, que es perjudicial si el $TiCl_4$ se ha de utilizar para producción de titanio metálico. El oxitri-
10 cloruro de vanadio aparece como una impureza en el $TiCl_4$ cru-



do, ya que el vanadio se presenta como una impureza en la mayoría de los minerales titaníferos que se cloran para producir $TiCl_4$.

La separación de $VOCl_3$ del $TiCl_4$ no puede conseguirse por condensación fraccionada o destilación, ya que los puntos de ebullición de estos dos compuestos están tan cercanos; el $VOCl_3$ hierve a $126.7^{\circ}C$ y el $TiCl_4$ hierve a $136.4^{\circ}C$. Por tanto se ha usado frecuentemente un tratamiento químico para convertir el $VOCl_3$ en un compuesto que tenga un punto de ebullición muy diferente y que pueda ser fácilmente separado del $TiCl_4$. Actualmente se cree que esta conversión dá como resultado una reducción del $VOCl_3$ a $VOCl_2$, que es un sólido y esencialmente no volátil a la temperatura de ebullición del $TiCl_4$. Sin embargo el proceso puede implicar una acción complejante o quelatante, pero sea cual fuere el mecanismo, el tratamiento convierte efectivamente el $VOCl_3$ perjudicial en algún otro compuesto o forma que puede separarse fácilmente del $TiCl_4$ en una subsecuente etapa de destilación. Cierta número de sustancias han sido propuestas para el tratamiento del $TiCl_4$. Estas incluyen metales, azufre y sulfuro de hidrógeno, una variedad de aceites de origen mineral, vegetal y animal, y muchos compuestos orgánicos. Estos agentes de tratamiento difieren ampliamente en su efectividad, y en su efecto sobre la calidad del producto final $TiCl_4$. Por ejemplo, los metales pueden introducir impurezas metálicas no deseadas en el $TiCl_4$; el H_2S es eficaz pero caro, tóxico y peligroso durante el manejo, y tiende a elevar el contenido en azufre del producto; algunos aceites se polimerizan en contacto con $TiCl_4$ y producen residuos gomosos difíciles de manejar.

300120



que obstaculizan la transmisión de calor en los hervidores y en el equipo de tratamiento; otros compuestos orgánicos se carbonizan en presencia de $TiCl_4$, y su uso dá como resultado un problema de lodo carbonoso, así como una tendencia a aumentar el contenido en carbono del $TiCl_4$.

A pesar del mucho trabajo previo sobre el tema, durante mucho tiempo se ha sentido la necesidad de un agente de tratamiento que convirtiese el contenido en $VOCl_3$ del $TiCl_4$ en un material no volátil, y que efectuase esto de manera eficaz a un coste razonable, sin introducir problemas de tratamiento y sin contaminar el producto $TiCl_4$.

Un objetivo principal de este invento es, por lo tanto, proporcionar un procedimiento mejorado para la purificación de $TiCl_4$ crudo.

Otro objeto de este invento es proveer un más simple y más efectivo procedimiento para purificar $TiCl_4$ crudo. Otro objetivo de este invento es proporcionar un tratamiento efectivo para purificar $TiCl_4$ empleando una combinación de agentes de tratamiento que no causará dificultades de trabajo y que no contaminara el producto $TiCl_4$.

Consecuentemente el invento consiste en un método para producir, a partir del $TiCl_4$ crudo, $TiCl_4$ purificado que no contenga más del 0.01% en peso de $VOCl_3$ y que comprende (a) preparar una mezcla de $TiCl_4$ crudo con más de 1.8 partes en peso de $TiCl_3$ y de 0.2 partes en peso de aceite mineral transparente por cada parte en peso de $VOCl_3$ contenida en dicho $TiCl_4$ crudo, (b) agitar y calentar dicha mezcla a una temperatura de más de 120°C durante un período de cinco minutos por lo menos, y

300120



(c) destilar $TiCl_4$ purificado a partir de dicha mezcla agitada y calentada.

La combinación de tricloruro de titanio, $TiCl_3$, y aceite mineral transparente actúa como agente de tratamiento para convertir la impureza $VOCl_3$ en un material no volátil, que es separado fácilmente del $TiCl_4$ por destilación fraccionada para producir un $TiCl_4$ purificado conteniendo no más del 0.01% de $VOCl_3$. En una realización específica de este invento el constituyente $TiCl_3$ se forma en el $TiCl_4$ crudo durante la cloración del mineral de titanio.

El constituyente $TiCl_3$ del agente de tratamiento se emplea en cantidad de 1.8 partes por lo menos y preferiblemente de 1.8 a tres partes en peso, por cada parte en peso de $VOCl_3$ en el $TiCl_4$ crudo a tratar, y el aceite mineral blanco se emplea en cantidad de 0.2 a 3.0 partes en peso por cada parte de $VOCl_3$. El $TiCl_4$ crudo variará en su contenido en oxitricloruro de vanadio, que depende grandemente del contenido en vanadio del mineral de que está hecho.

Ordinariamente el contenido en $VOCl_3$ del $TiCl_4$ crudo caerá entre 0.1 y 1% aproximadamente en peso. De nuestro trabajo se desprende que las cantidades de $TiCl_3$ y aceite mineral transparente empleadas para el tratamiento deberían basarse preferentemente en el contenido en $VOCl_3$ del $TiCl_4$ crudo, puesto que tales proporciones dan control más preciso y uso eficaz del agente de tratamiento. Evidentemente el agente de tratamiento debería estar presente en cantidades referidas al contenido en $VOCl_3$ y una adición general basada en el peso total de $TiCl_4$ y representando concentraciones, más bien que las cantidades reaccionantes,

300120



podría suministrar demasiado poco agente de tratamiento, si es alto el contenido en VOCl_3 , o un exceso si es bajo. Esto, como se explica aquí más adelante con detalle, no es tan desventajoso con respecto a la adición de TiCl_3 , que puede añadirse en exceso sin efecto pernicioso sobre la calidad del producto final, pero un exceso de aceite mineral transparente puede contaminar el TiCl_4 purificado.

En cierto grado, las proporciones de TiCl_3 y aceites mineral transparente están relacionadas inversamente, esto es, las cantidades mayores en el intervalo definido para el TiCl_3 , se emplean preferentemente con las cantidades menores en el intervalo definido para el aceite mineral transparente.

La mezcla de TiCl_4 bruto con el TiCl_3 y aceite mineral transparente es agitada y calentada a una temperatura de por lo menos 120°C durante un período de al menos 5 minutos, y luego puede destilarse el TiCl_4 a partir de la mezcla para dar un producto purificado. El TiCl_4 hierve a 136°C a presión atmosférica, y la ebullición durante la destilación proporcionará agitación adecuada. Por tanto, alguna agitación por medio, por ejemplo, de un agitador mecánico, durante el período de calentamiento desde 120°C hasta el punto de ebullición en que la destilación comienza, proporcionará buenas condiciones de reacción. Un período de más de 5 minutos por encima de 120°C no causará perjuicio, y en el tratamiento de grandes lotes comerciales, cuando se ha de trabajar un sistema continuo la agitación durante un cierto número de horas puede ser deseable. Si se desea, el TiCl_4 purificado puede purificarse posteriormente por ejemplo por tratamiento en una columna de frac -



cionamiento para efectuar eliminación posterior de residuos de alto punto de ebullición, como también de los de bajo punto de ebullición.

El tricloruro de titanio, $TiCl_3$, ha de estar presente en el $TiCl_4$ crudo junto con el aceite mineral transparente para obtener el deseado efecto eficiente del tratamiento. Puede añadirse al $TiCl_4$ crudo como sólido, en las proporciones requeridas.

Preferiblemente y más convenientemente, el contenido requerido en $TiCl_3$ del $TiCl_4$ bruto se suministra durante su fabricación, que, lo más frecuentemente, implica la cloración de un mineral titanífero en presencia de carbono. El proceso general para la producción de $TiCl_4$ por este método es bien conocido. Para el propósito de esta invención, la operación de cloración se lleva a cabo de modo que se mantienen condiciones reductoras ligeramente mayores que lo normal en el clorador, dando como resultado el contenido deseado de $TiCl_3$ en el $TiCl_4$ así producido, ajustando las relaciones de los materiales de alimentación al clorador, esto es el cloro, mineral y carbono, se conseguirá esto y para producir un contenido en $TiCl_3$ en el producto se emplearía una relación carbono:mineral un poco más alta y una relación cloro:mineral un poco más baja. Esto sería indeseable ordinariamente ya que tiende a reducir consecuentemente el rendimiento en $TiCl_4$. No obstante, en la práctica de la presente invención, esto proporciona un procedimiento conveniente y no caro para proveer el contenido requerido de $TiCl_3$ en el $TiCl_4$.

El análisis de $TiCl_4$ crudo para saber el contenido en $TiCl_3$ no es simple, pero se ha comprobado que el fun-



cionamiento de un clorador con exceso de carbono para dar condiciones reductoras, de modo que sustancialmente no haya cloro presente en el producto gaseoso $TiCl_4$, indicará las condiciones reductoras deseadas, y dará como resultado un contenido de $TiCl_3$ en el $TiCl_4$ crudo de 0.5% por lo menos y normalmente en generoso exceso sobre lo requerido.

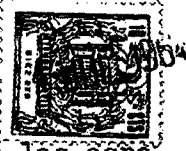
Cuando se produce el contenido en $TiCl_3$ "in situ" durante la cloración para producir $TiCl_4$, se encontrará que el control exacto de la cantidad que va a estar presente es, como cuestión práctica, más difícil de controlar que cuando el $TiCl_3$ se añade como tal directamente al $TiCl_4$ crudo. En tales condiciones es mejor asegurarse de un contenido mínimo en $TiCl_3$ disponiendo las condiciones de cloración de modo que se forme un poco más que las cantidades necesariamente requeridas según el intervalo prescrito. El exceso sobre lo requerido será en cierto modo desventajoso, pero puede ser aceptado por la ventaja de un tratamiento más fácil y rápidamente controlado. Además, hemos encontrado que se necesitará un poco mayor cantidad de $TiCl_3$ para óptimos resultados del tratamiento debido posiblemente a la presencia de otros sólidos en el crudo, efectos de absorción, y probablemente más baja reactividad del $TiCl_3$ producido en las condiciones de cloración. Por tanto, la cloración de la mena de titanio en condiciones de producir al menos 0.5%, y preferiblemente entre 0.5 y 3 % aproximadamente en peso de $TiCl_3$ en el $TiCl_4$ producido, representará una proporción razonable y asquible de $TiCl_3$ y un cumplimiento seguro de los requisitos cuando se usan como alimentación menas con un intervalo normal de contenido en vanadio. Naturalmente, los valores más bajos en el intervalo



de 0.5 a 3% se usarán con menas de menores contenidos en vanadio, produciendo $TiCl_4$ con un contenido en $VOCl_3$ entre 0.005% y 0.5% aproximadamente, y los valores más altos se usarán cuando el contenido en vanadio de la mena es mayor y se aproxima más al máximo valor normalmente presente con un contenido de $VOCl_3$ en el $TiCl_4$ de hasta un 1% aproximadamente.

El contenido en $TiCl_3$ es aparentemente insoluble en el $TiCl_4$; ordinariamente estará presente como una suspensión de partículas finas. Por tanto, cuando el $TiCl_4$ crudo conteniendo $TiCl_3$ se produce como se describe más arriba, el contenido en sólidos del mismo (que puede constar de mineral sin reaccionar, carbono y varias impurezas, etc, así como $TiCl_3$) no debe separarse por filtración o destilación antes del tratamiento con aceite mineral transparente, ya que esto eliminaría su contenido en $TiCl_3$. Este aspecto de la presente invención da como resultado un ventajoso ahorro en el tratamiento, ya que hasta ahora se ha considerado necesario, o al menos deseable, separar los sólidos del $TiCl_4$ crudo por medio de una etapa de destilación anterior al tratamiento con un agente tal como aceite de pescado o vegetal, o H_2S .

El aceite mineral transparente que forma parte del agente de tratamiento, es un producto comercial que consiste en un tipo de aceite mineral refinado, de alta pureza, que se vende y se identifica con el nombre de "aceite mineral transparente". Es transparente e incoloro y puede suministrarse en distintos tipos que varían en la calidad y pureza requerida para otras aplicaciones en medicina e industrial químicas. Puede obtenerse en gra -



dos de pureza denominados U.S.P. (de acuerdo con las especificaciones de la United States Pharmacopeia), N.F. (de acuerdo con las especificaciones del National Formulary) y también grado "técnico". Es necesaria una pureza equivalente por lo menos a la del grado "técnico" para un tratamiento eficaz del $TiCl_4$ crudo, y son preferibles los tipos U.S.P. y N.F. La base, la viscosidad y otras características no parecen ser importantes; en la tabla 1 mostramos una guía general para la selección de un aceite específico adecuado. Es de recalcar que los productos menos puros del petróleo, tales como aceite crudo de motor y otros aceites minerales similares y más baratos, no proporcionarían el efecto específico de tratamiento que da el aceite mineral transparente en combinación con $TiCl_3$.

15

Tabla 1

Aceite Mineral Transparente

	<u>Tipo</u>	<u>U.S.P.</u>	<u>N.F.</u>	<u>Técnico</u>
	Viscosidad Sayboldt a 37.7°C	340-365	145-155	69 - 100
20	Olor, sabor	Ninguno	Ninguno	-----
	Punto de vertido (°C)	+16.6 a -23.9	-16.6 a -22	-1616
	Punto de enturbamiento			
	U.S.P.	Pasa	Pasa	Ninguno
	Ensayo U.S.P. de ácido	Pasa	Pasa	Ninguno
25	Color Sayboldt	+ 30	+ 30	17 a+25
	Peso específico a 15.5°C	0,880 0,895	0,865 0,881	0,869 0,875
	Requisitos N.F.	-----	Sí	No

El $TiCl_3$ y el aceite mineral transparente, constituyentes del agente de tratamiento empleado de acuerdo con



esta invención, deben ambos estar presentes en el $TiCl_4$ crudo para obtener una conversión efectiva del $VOCl_3$. El mecanismo por el cual esta combinación de minerales actúa para producir este resultado no se comprende bien, pero nuestro trabajo ha establecido claramente que ni el $TiCl_3$ ni el aceite mineral transparente producirá separadamente, sin el otro, el mismo efecto que empleando cantidades ventajosas relativamente pequeñas de cada uno. La tabla 2, más abajo, muestra los resultados de un ensayo empleando muestras del mismo $TiCl_4$ bruto, y tanto con $TiCl_3$ sólo, con aceite mineral transparente sólo, y con la combinación de estos constituyentes.

Tabla 2

15 <u>Ensayo No</u>	<u>g. de $TiCl_3$/g. de $VOCl_3$</u>	<u>% de $VOCl_3$ en el destilado</u>	
(A) <u>Añadiendo $TiCl_3$ sólo</u> (% de $VOCl_3$ en el $TiCl_4$, 0.374)			
207-3	2.6	0.058	
208-1	4.9	< 0.004	
209-1	8.0	< 0.004	
20 (B) <u>Añadiendo aceite mineral transparente sólo</u> (% de $VOCl_3$ en $TiCl_4$, 0.374)			
205-2	0.2	0.369	
206-1	1.1	0.386	
207-1	5.4	0.339	
25 (C) <u>Adición combinada de aceite mineral transparente $TiCl_3$</u> (% de $VOCl_3$ en el $TiCl_4$, 0.341)			
	<u>g. AMT/g. de $VOCl_3$</u>	<u>g. $TiCl_3$/g. $VOCl_3$</u>	<u>% de $VOCl_3$ en el destilado</u>
211-1	0.2	2.9	0.010
210-1	0.6	2.9	< 0.004
30 213-3	1.2	3.0	< 0.004

300120



Los ensayos de la tabla 2 se hicieron añadiendo $TiCl_3$ y/o aceite mineral transparente al $TiCl_4$ que contiene la cantidad especificada de $VOCl_3$. Los ensayos se hicieron de modo que fuesen comparativos, y en cada caso se añadió, al

5 $TiCl_4$ crudo, el agente de tratamiento en la cantidad indicada; la mezcla se agitó por calentamiento y ebullición, y luego fué separado por destilación el $TiCl_4$ purificado.

En la tabla 2 puede verse que, de acuerdo con los ensayos del grupo A, se necesita una cantidad proporcionalmente muy grande de $TiCl_3$ sólo para obtener la purificación. La adición de 2.6 partes de $TiCl_3$ no produjo un producto purificado con menos de 0.01 % de $VOCl_3$. La adición de aceite mineral transparente sólo en el grupo B de ensayos, no produjo sustancialmente ninguna purificación, aún cuando el acei

15 te mineral transparente fué utilizado en cantidad tal alta como 5.4 partes. Sin embargo, son completamente distintos los resultados de los ensayos del grupo C, que muestran que cantidades tan bajas como 0.2 partes de aceite mineral transparente con 2.9 partes de $TiCl_3$, producen $TiCl_4$ puro

20 que contiene solamente 0.010 % de $VOCl_3$.

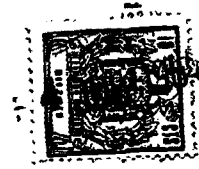
En otro par de ensayos estrictamente comparativos, un $TiCl_4$ crudo con un contenido de 0.44% en $VOCl_3$, se trató con 1.9 partes de $TiCl_3$ sólo, y el producto destilado mostró que el contenido en $VOCl_3$ se redujo sólo hasta 0.35%.

25 Utilizando 1.9 partes de $TiCl_3$ y 0.46 partes de aceite mineral transparente, en condiciones por lo demás idénticas, se redujo el contenido en $VOCl_3$ del $TiCl_4$ destilado a menos de 0.004 %.

Los siguientes ejemplos ilustran algunas realizaciones escogidas de esta invención.

30

300120



EJEMPLO 1

Una porción de $TiCl_4$ que contenía 0.38% de $VOCl_3$ fué tratada con $TiCl_3$ y aceite mineral transparente. La cantidad de $TiCl_3$ añadida fué 2.6 partes en peso por cada parte de $VOCl_3$ presente, y la cantidad añadida de aceite mineral transparente del tipo U.S.P. fué de 0.53 partes en peso por cada parte de $VOCl_3$ presente.

La mezcla se agitó por ebullición y reflujo a la temperatura de ebullición (unos 136°C) durante un período de unos 30 minutos. Se destiló entonces el $TiCl_4$ a partir de la mezcla, condensado y comprobada su limpieza y transparencia como el agua, se encontró, al analizarlo, un contenido de menos del 0.004 % en $VOCl_3$.

15

EJEMPLO 2

Una porción de un lote de $TiCl_4$ con un contenido en $VOCl_3$ del 0.09% fué tratada según el mismo procedimiento que en el ejemplo 1, excepto que en la etapa de tratamiento se emplearon 2.6 partes de $TiCl_3$ y 2.2 partes de aceite mineral transparente del tipo U.S.P. por cada parte de $VOCl_3$. Se encontró que el $TiCl_4$ purificado producido era de la misma calidad que el del ejemplo 1.

25

EJEMPLO 3

Una porción de $TiCl_4$ conteniendo 0.34 % de $VOCl_3$ se trató de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, excepto que como agente de tratamiento se emplearon 2.9 partes de $TiCl_3$ y 1.2 partes de aceite mineral transparente del tipo U.S.P. por cada parte de $VOCl_3$. Se encontró que el $TiCl_4$



purificado producido era de la misma calidad que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 4

Una porción de $TiCl_4$ con un contenido en $VOCl_3$ del 0.51 % fué tratada de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 1, excepto en que como agente de tratamiento se emplearon 2.6 partes de $TiCl_3$ y 0.39 partes de aceite mineral transparente del tipo "técnico", por cada parte de $VOCl_3$, y en que la mezcla se sometió a reflujo por un tiempo algo mayor, unas 3 horas, antes de la destilación.

Se encontró que la calidad del $TiCl_4$ purificado obtenido era la misma que en el ejemplo 1.

EJEMPLO 5

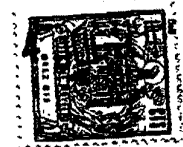
Rutilo de 95.0 % de pureza y un tamaño de partícula correspondiente a tamiz 65 x 200 alimentó un clorador del tipo de poro vertical, junto con coque de un tamaño de partícula correspondiente a tamiz 20 x 100, en cantidad tal que el coque constituía el 35 % en peso del total. El cloro se introdujo a través de entradas en el fondo del horno, para crear el tipo de operación de cloración denominado en lecho suspendido. La reacción, una vez empezada debidamente, generó el calor exotérmico suficiente para mantenerse por sí misma, siendo el cloro introducido continuamente en la cantidad necesaria para combinarse con algo menos TiO_2 del introducido como rutilo, y formar $TiCl_4$. La entrada de cloro y la marcha de la reacción fueron reguladas por comprobación de cloro libre en los gases del producto, y las condiciones de operación se ajustaron de modo que no se encontrase cloro libre. Bajo estas condiciones, debido



al control de cloro, y al relativamente gran exceso presente de carbono, los gases del producto constaban de $TiCl_4$, $TiCl_3$ en cantidad calculada como aproximadamente el 1% en peso con respecto al $TiCl_4$, junto a subproductos gaseosos de la reacción, como CO y CO_2 , así como cloruros de las impurezas presentes en la mena, incluyendo $VOCl_3$ en cantidad del 0.38 % en peso respecto al $TiCl_4$. La corriente de productos gaseosos llevaba también sólidos finamente divididos, que comprendían TiO_2 , coque, compuestos silícicos y otras impurezas presentes en la mena.

Los productos gaseosos del clorador fueron condensados para formar $TiCl_4$ crudo líquido, conteniendo alrededor de 0.38 % de $VOCl_3$ y aproximadamente 1% de $TiCl_3$, y también las finamente divididas impurezas sólidas arrastradas. La cantidad de $TiCl_3$ en el $TiCl_4$ crudo representaba 2.6 partes en peso de $TiCl_3$ por cada parte de $VOCl_3$ presente.

La mezcla de $TiCl_4$ crudo se transfirió sin separación de sólidos a un depósito de tratamiento equipado con un agitador mecánico del tipo de paletas y serpentines de calefacción, y concurrentemente con el flujo de $TiCl_4$ a su través se añadieron 0.36 partes en peso de aceite mineral transparente, tipo U.S.P., por cada parte de $VOCl_3$ en el $TiCl_4$ crudo. El flujo de $TiCl_4$ crudo y la adición de aceite mineral transparente fueron continuos en las proporciones relativas indicadas arriba, regulándose el paso total para conseguir un período de retención de unas 9 horas en el depósito de tratamiento de la mezcla $TiCl_4$ crudo - $TiCl_3$ - aceite mineral transparente. Los productos contenidos en el depósito de tratamiento se mantuvieron a una temperatura de 117°C, y se agitaron continuamente por medio de un agitador

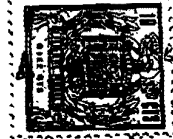


mecánico.

Después del paso a través del depósito de tratamiento, el $TiCl_4$ tratado fué transferido a un depósito vaporizador donde se mantuvo bajo reflujo a la temperatura de ebullición (unos $136^{\circ}C$) durante 3 horas, y el $TiCl_4$ fué destilado a través de una columna de rectificación y condensado en forma de $TiCl_4$ puro. El $TiCl_4$ puro así producido era claro, incoloro y transparente, y contenía menos del 0.004 % de $VOCl_3$.

El tetracloruro puro era de calidad adecuada para la producción de titanio metálico, y la pureza de este tipo sería incluso adecuada para la producción de pigmento de TiO_2 . Una muestra de $TiCl_4$ producido como se ha descrito arriba, se redujo a titanio metálico por reducción con magnesio, siguiendo los principios del proceso Kroll como está descrito en la Patente U.S. N^o 2,205,854, en una prueba de laboratorio cuidadosamente controlada. El titanio metálico producido era de excelente calidad, con una dureza de 79.2 Bhn, lo que indica buena ductilidad y bajo contenido en oxígeno, atribuido ésto a la pureza del $TiCl_4$ a partir del cual se produjo. El contenido en carbono del metal producido, determinado por análisis, era de 0.024 %, lo que indica una cantidad aceptablemente baja de carbono contenida en el $TiCl_4$.

A diferencia de los agentes orgánicos de tratamiento usados o propuestos hasta aquí, la combinación $TiCl_3$ - aceite mineral transparente no polimeriza para formar masas gomosas o gelatinosas en el $TiCl_4$ crudo, ni carboniza al aceite mineral transparente produciendo residuos o precipitados carbonosos. El aceite mineral transparente es soluble en el $TiCl_4$ y da una solución clara. Hemos mezclado,



en cantidades que caen dentro de los límites para estos
constituyentes según lo explicado aquí antes, $TiCl_3$ y
aceite mineral transparente con $TiCl_4$ crudo del que se
habían eliminado los sólidos, y hemos sometido la mezcla
5 a:reflujo durante varias horas a la temperatura de ebulli-
ción, sin producción alguna de precipitado carbonizado o
polimerizado. El empleo del agente de tratamiento de la pre-
sente invención en un ensayo en gran escala, que implicó el
tratamiento de más de 4,500 Kg. de $TiCl_4$ crudo, no mostró
10 la formación de residuo o precipitado alguno como resulta-
do de descomposición del agente de tratamiento, y no se ex-
perimentó ningún problema de ensuciamiento del tubo hervi-
dor y de las superficies del reactor.

Las cantidades, tanto del $TiCl_3$ como del aceite
15 mineral transparente que se van a usar como agente de tra-
tamiento, son críticas dentro de los límites definidos. El
empleo de menos de 1.8 partes de $TiCl_3$ por parte de $VOCl_3$
no dará una conversión efectiva del $VOCl_3$, aún cuando se
emplee una cantidad máxima (dentro de sus límites) de acei-
20 te mineral transparente. Más de 3 partes de $TiCl_3$ por cada
parte de $VOCl_3$ no es tan dañino para la calidad del produc-
to como si se tratase de impurezas perjudiciales, pero su
uso en exceso es un derroche y reduce el contenido del pro-
ducto en $TiCl_4$. Menos de 0.2 partes de aceite mineral trans-
25 parente por cada parte de $VOCl_3$ no producirá tratamiento
eficiente aún con la máxima cantidad de $TiCl_3$, y más de 3
partes por cada parte de $VOCl_3$ constituiría un derroche y
tendería a un indeseable aumento del contenido en carbono
(o compuesto orgánico) del $TiCl_4$ purificado. A partir de
30 los resultados de una amplia serie de ensayos, se ha des-



cubierto que el empleo de $TiCl_3$ y aceite mineral transpa -
 rente en combinación y dentro de los límites anteriormen -
 te definidos aquí, produce una conversión eficaz del $VOCl_3$,
 y lo consigue a un bajo coste sin producir residuos carbo -
 5 nosos de difícil manejo y sin contaminar el $TiCl_4$ produc -
 to.

La presente solicitud que corresponde a la pre -
 sentada en los Estados Unidos de América, con fecha 23 de
 Mayo de 1963, bajo el nº 282.554, se acoge a los beneficios
 10 del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Indus -
 trial.

- N O T A -

15

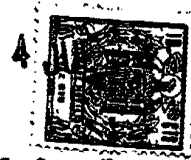
Los puntos de invención propia y nueva que se
 presentan para que sean objeto de la presente solicitud
 de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son
 los siguientes:

20

1.- Un método para producir tetracloruro de tita -
 nio purificado que contiene no más de 0,01% en peso de
 $VOCl_3$ a partir de $TiCl_4$ crudo caracterizado por (a) prepa -
 rar una mezcla de $TiCl_4$ crudo con más de 1,8 partes en pe -
 so de $TiCl_3$ y de 0,2 partes a 3 partes en peso de aceite
 25 mineral transparente por cada parte en peso de $VOCl_3$ con -
 tenida en dicho $TiCl_4$ crudo, (b) agitar y calentar dicha
 mezcla a una temperatura superior a 120°C durante un perio -
 do de al menos 5 minutos y (c) destilar el $TiCl_4$ purifica -
 do a partir de dicha mezcla agitada y calentada.

30

2.- Un método de acuerdo con el punto 1 carac -



terizado porque se mezclan con el $TiCl_4$ crudo de 1,8 a 3 partes en peso de $TiCl_3$ y de 0,2 partes a 3 partes en peso de aceite mineral transparente por cada parte en peso de $VOCl_3$.

5 3.- Un método de acuerdo con el punto 1 caracterizado porque la mezcla es preparada por cloración de un mineral de titanio que contiene vanadio bajo condiciones reductoras para producir un $TiCl_4$ crudo que contiene $VOCl_3$ e impurezas sólidas, que incluyen $TiCl_3$ en una cantidad de
10 alrededor de 0,5 % en peso del $TiCl_4$ crudo, mezclar dicho $TiCl_4$ crudo que contiene dicho $VOCl_3$ e impurezas sólidas con entre 0,2 partes y 3 partes en peso de aceite mineral transparente por cada parte de $VOCl_3$ contenida en dicho $TiCl_4$ crudo.

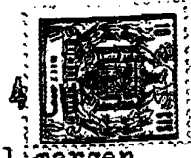
15 4.- Un método de acuerdo con el punto 3 caracterizado porque el $TiCl_3$ está presente en una cantidad de 0,5 % a 3 % en peso del $TiCl_4$ crudo.

5.- Un método de acuerdo con los puntos 3 ó 4 caracterizado porque el mineral de titanio que contiene vanadio es clorado en presencia de carbono en exceso para asegurar condiciones de reducción.

6.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque el aceite mineral transparente es al menos tan puro como la calidad técnica.

25 7.- Un método de acuerdo con cualquiera de los puntos precedentes caracterizado porque las cantidades inferiores dentro del margen definido para el $TiCl_3$ son empleadas con las cantidades superiores dentro del margen definido para aceite mineral transparente y las cantidades
30 superiores dentro del margen definido para $TiCl_3$ son en -

300120



pleadas con las cantidades inferiores dentro del margen
definido para el aceite mineral transparente.

8.- Un método para producir tetracloruro de titanio purificado.

5 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de diecinueve hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 4 JUL 1904

[Handwritten signature]
Alberto de Eizasu
Por Poder.

300120

PPR.