

13 ABR 1936



325474

PATENTE DE INVENCION

Le A 9361-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento continuo para realizar reacciones exotérmicas o ligeramente endotérmicas a temperaturas elevadas".

.=.=.=.=.=.=.=..

Solicitante:

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente en Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

.=.=.=.=.=.=.=..

La invención se refiere a un procedimiento continuo para realizar reacciones exotérmicas o bien ligeramente endotérmicas entre componentes de reacción gaseosos y/o vaporosos y/o cuerpos sólidos, para la obtención de materiales sólidos,

5.

325474 - 2 -



5. dos inorgánicos finamente repartidos. Mediante la reacción de halogenuros de metal o semi-metal, preferentemente evaporables, como por ejemplo aire, oxígeno, agua o amoníaco, a temperaturas más elevadas, se pueden obtener por ejemplo óxidos o nitruros. Este procedimiento es especialmente adecuado para la obtención de óxidos en distribución fina como pigmentos.

10. En la obtención de óxidos, que son adecuados como pigmentos, es de importancia esencial que las partículas de pigmento sean de magnitud unitaria exactamente definida. Durante la realización de la reacción es por lo tanto de gran importancia que la mezcla de los componentes de reacción se efectúe
15. bajo condiciones exactamente controladas y lo más rápidamente posible, pues solo así se garantizan condiciones de reacción unitarias. Si por el contrario la mezcla se arrastra, entonces abarca la zona de reacción un trayecto largo y tanto las temperaturas en
20. la zona de reacción, como también el tiempo de estancia de las partículas ya formadas en la zona de altas temperaturas resultan muy variados.

25. En muchos procedimientos conocidos de esta clase se proponen mecheros que se componen de tubos coaxiales o de numerosas toberas dispuestas una al lado de la otra, que también pueden estar inclinadas ligeramente entre si; los participantes en la reacción individuales se soplan aquí a través de distintos tubos a la zona de reacción. En el caso de estas corrientes paralelas la mezcla no se realiza mo-
30.

325474

- 3 -



- mentaneamente, sino solo lentamente en la medida en que las corrientes paralelas en sus superficies límite se arremolinan y consumen. Hay que añadir además que, para evitar sedimentaciones en las toberas, que pueden producir atascos, según distintas proposiciones se ha de situar una corriente de gas inerte entre las aberturas de salida de los distintos componentes de la reacción. En este caso se reduce el peligro de sedimentaciones, pero por el contrario se hace más lenta aún la mezcla de los componentes de reacción y la distribución del tamaño de granulación de las partículas de pigmento más desfavorable.

- Se ha encontrado ahora un procedimiento para la realización de reacciones exotérmicas o ligeramente endotérmicas, a temperaturas elevadas, entre componentes de reacción por lo menos parcialmente gaseosos o vaporosos, bajo calentamiento previo de los componentes de reacción, que se caracteriza porque por lo menos uno o varios componentes de reacción se calientan a una temperatura tan elevada que por lo menos se alcance la temperatura de inflamación de la mezcla de reacción y a continuación por lo menos uno de los componentes de reacción se introduce con una velocidad de hasta 20m/seg centralmente en una cámara de combustión, que se abre cónicamente hacia arriba, o ventajosamente hacia abajo, que está colocada sobre un reactor perpendicular, mientras que el otro o los otros componentes de reacción, en caso dado mezclados con gas inerte se soplan

325474 -



5. en la cámara de combustión que se ensancha en forma de embudo en dirección transversal hacia la parte que fluye axialmente hacia arriba o hacia abajo del otro componente de reacción, con una velocidad entre 30 y 120 m/seg., a través de aberturas de entrada cuya inclinación con relación a la tangente es entre 0 y 90° y hacia arriba o hacia abajo con relación a la horizontal entre 0 y 25°, debiendo ser el producto del peso específico y la velocidad de los componentes de reacción, que entran en la cámara de combustión en corriente transversal, aproximadamente 1 - 2 magnitudes mayor que el mismo producto de la corriente de gas conducida axialmente y el diámetro de las toberas de entrada entre la 5ª y 20ª parte del trayecto a recorrer.
- 10.
- 15.

20. En el presente procedimiento se evitan los inconvenientes arriba descritos, ya que se logra una mezcla más rápida y más intensa de los componentes de reacción. El procedimiento es especialmente adecuado para efectuar reacciones de fases gaseosas para la obtención de materiales sólidos finamente distribuidos, tal como por ejemplo óxidos de metales. Es especialmente adecuado para la obtención de excelentes pigmentos de TiO_2 mediante la oxidación de tetrahalogenuros de titanio, especialmente $TiCl_4$.
- 25.

30. De acuerdo con el procedimiento se efectúa la mezcla soplando una parte de los componentes de reacción central y axialmente desde arriba en el recinto de reacción; él ó los otros componentes de la reacción se introducen al comienzo del trayecto

325474

- 5 -



5. de reacción lateralmente en corriente transversal. La posición de las aberturas de entrada para la corriente transversal puede ser radial; las aberturas de entrada pueden sin embargo, estar dispuestas en un ángulo determinado con relación al radio. Contra la horizontal forman un ángulo de 10-45° en dirección de la corriente de gas.

10. A continuación de esta zona de mezcla se encuentra una cámara de combustión que está desarrollada como cóno abierto hacia arriba, preferentemente sin embargo hacia abajo, al que continúa entonces una cámara cilíndrica de mampostería. El desarrollo de la zona de mezcla en forma de cono es esencial para una realización óptima del procedimiento. La mezcla se efectúa en la parte estrecha del cono para que los recorridos de mezcla se mantengan cortos, es decir, que los chorros de gas puedan penetrar rápida e intensamente. Con una posición no radial de las aberturas de entrada, es decir, al soplar los gases con componente tangencial, se forma un remolino y en el cono se forma una resaca que, si no sobrepasa una cierta medida, contribuye a una mejor mezcla.

15.

20.

25. El cono permite finalmente una transición sin escalón alguno desde la estrecha parte de mezcla de la cámara de combustión hacia el reactor, de manera que no se pueden presentar en los bordes remolinos que pudieran influenciar desfavorablemente la mezcla.

30. La mezcla momentánea y total de los componentes de reacción, que penetran en la cámara de mezcla, es muy importante para la calidad de los pig-

325474

13 ABR



- 6 -

- mentos. Los chorros de las aberturas de entrada estrechas deben ser capaces de atravesar el chorro de gas que penetra central desde arriba. La profundidad de penetración de los chorros de gas depende de su velocidad, de la presión previa en las toberas así como, con la presión previa dada, del diámetro de la tobera, además, sin embargo, también del peso específico del gas soplado en el sentido de que bajo condiciones comparables la velocidad del gas más pesado puede ser inferior a la de un gas específicamente más ligero para lograr el mismo efecto de penetración.

- Una explicación teórica detallada y una representación formularia de las relaciones entre la penetración del chorro de gas, que fluye transversalmente en la corriente axial, y de la mezcla no es posible. Los ensayos dieron una relación magnitudinal de la clase que el producto del peso específico y de la velocidad del material que sale en corriente transversal de las aberturas de entrada debe ser aproximadamente 1 - 2 magnitudes mayor que la del peso específico y de la velocidad de la corriente de gas axial. Además debe ser en presiones de toberas dada la proporción entre el diámetro de la tobera y la longitud de penetración entre 1:5 hasta 1:20. Valores específicos y temperaturas de calentamiento previo para reacciones en particular se indican en los ejemplos.

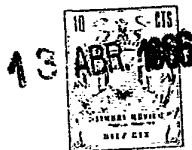
- Para la realización de un procedimiento continuado es importante, especialmente en la fabricación de pigmentos de óxidos, que se eviten las



- sedimentaciones e incrustaciones en la pared del reactor o bién éstas se mantengan muy reducidas. El peligro de tales crecimientos de incrustaciones es muy grande pues la formación de gérmenes en la
5. pared puede ser bajo circunstancias muy favorecida en comparación con la formación de gérmenes en la fase vaporosa. La reacción en la pared solo se puede evitar restringiendo la reacción mediante variación de las condiciones en la pared, tal como por
10. ejemplo bajando la temperatura de la pared mediante refrigeración. Simultaneamente se puede situar un velo de gas inerte contra la pared. Esta disposición está dibujada en el esquema. Por debajo de las aberturas de entrada de los participantes en la reacción
15. se encuentra otro juego de aberturas (plano de corte B-B) que en cada caso están más inclinadas con relación al radio, preferentemente lo más tangencial posible. El gas inerte más frío aquí soplado se coloca como velo rotativo de gas contra la pared y mantiene
20. la mezcla de reacción separada de ella. Simultaneamente se pueden introducir cuerpos impulsores inertes que, por el velo rotativo de gas, se mantienen en movimiento circular contra la pared y eliminan las sedimentaciones en la pared.
25. Una segunda posibilidad para evitar las incrustaciones en la pared está dada por la aplicación ya conocida de una pared de reactor porosa. En comparación con la reacción de gases inertes, por ejemplo cloro o nitrógeno, se empujan en forma seca
30. a través de la pared porosa con lo cual la tempera-

325474

- 8 -



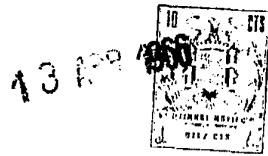
tura de la pared se reduce asimismo a aproximadamente 500- 800°C.

5. El gas inerte introducido debe estar, especialmente en la reacción de halogenuros, absolutamente seco para evitar con toda seguridad una preferente formación de óxido por la reacción de hidrólisis de transcurso esencialmente más rápido. Además de un enfriamiento de las paredes del reactor se puede lograr, mediante los gases, introducidos,
10. también una reacción con los productos de reacción sedimentados sobre la pared. El TiO_2 sedimentado se puede transformar de nuevo en $TiCl_4$. Como medio de reducción se emplea carbono o bien
15. compuestos carbonosos. Así se le puede agregar al cloro, introducido a través de las toberas o a través de la pared porosa, por ejemplo monoóxido de carbono o tetraclorocarbono. Asimismo es posible
20. el empleo de material carbonoso, tal como grafito, como pared del reactor. En este caso pueden reducir los compuestos carbonosos alimentados (CO , CCl_4) la merma en la pared del reactor implicada por la reacción.

25. Otra alternativa para evitar las incrustaciones consiste en evitar una posible sobresaturación de la fase gaseosa y la preferencia que esto implica para la formación de gérmenes en la pared, agregándosele a la otra parte de los componentes de reacción un germen ya terminado, de manera que éste ya esté presente en el momento de la reacción. Preferentemente se efectúa esto agregándose
- 30.

325474

- 9 -



una parte correspondiente del $TiCl_4$ al óxigeno o a la mezcla de gas oxigenoso y ya al alcanzar la zona de reacción se reacciona al TiO_2 , eventualmente en presencia de agua.

5. El nuevo procedimiento se explica en el ejemplo de la oxidación de $TiCl_4$ con aire u oxígeno a TiO_2 fino como pigmento. El aparato empleado está esquematizado en el dibujo. Central desde arriba se introduce uno de los componentes de la reacción, por ejemplo el gas oxidante: aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro. Por 2 penetra el gas oxidante en la parte cónica del reactor 3. El segundo participante en la reacción, en este caso el $TiCl_4$, penetra a través de las tuberías de alimentación 6 en el recinto anular 7 y llega desde allí, a través de un número de aberturas 8, a la entrada hacia el recinto de reacción para ser mezclado allí con el gas oxidante. La disposición de las aberturas de entrada está representada en el dibujo de corte A - A (aquí solo se han dibujado 3 aberturas, su número puede ser también de 2 o más de 3). Pueden estar dispuestas radiales o de manera que su eje forme un ángulo, con relación al radio, de aproximadamente $10 - 40^\circ$. Además, las aberturas de entrada pueden estar, como se demuestra en el dibujo, inclinadas hacia abajo con relación a la horizontal. La mezcla de los componentes previamente calentados se efectúa mediante penetración de los chorros de gas en la corriente de gas que penetra axialmente. Si las aberturas de entrada de gas están dispuestas además con un ángulo
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

325474

- 10 -

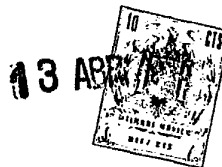
13 APR



5. en relación con el radio, es decir si el gas que penetra a través de las aberturas tiene un componente tangencial, entonces se presenta además un arremolinamiento de los gases, lo que aumenta el efecto de mezcla. El gas oxidante, sin embargo, no se puede introducir solamente en forma axial ni el $TiCl_4$ solamente a través de las aberturas de entrada laterales; fundamentalmente se puede proceder también a la inversa.
10. Por debajo de las aberturas para un componente de reacción se encuentran una o varias toberas 11, a través de las cuales se puede soplar gas inerte, frío y seco, en la parte cónica del reactor. Si son varias las toberas, entonces están conectadas mediante una tubería anular 10 con la tubería de alimentación del gas inerte (Corte B-B).
15. El ángulo de disposición de las toberas con relación al radio es grande, preferentemente tangencial. El gas inerte más frío introducido por aquí, por ejemplo cloro o nitrógeno, forma un velo rotante interior de gas que se asienta contra la pared del reactor y, por lo tanto, evita que la mezcla de reacción llegue hasta la pared y allí reacciones bajo formación de incrustaciones.
20. El cabezal cónico de combustión 3 es el que está más expuesto a incrustaciones. Estas se presentan siempre hasta una distancia determinada del punto de mezcla; una distancia que es destacadamente más corta que toda la zona de reacción.
25. El ángulo de abertura del cóno se debe
- 30.

325474

- 11 -



seleccionar de manera que una cierta resaca contribuya a la mejor mezcla; sin embargo se debe evitar una resaca demasiado fuerte, ya que ésta repercute desfavorablemente.

5. El recinto de reacción 4, en el cual se realiza aún un crecimiento de las partículas de óxido formadas y se termina la reacción, ya no es atacado por las incrustaciones.

10. La suspensión de TiO_2 en el gas de salida es extraído por 5. Aquí se enfría bruscamente con gases inertes o gas de reacción retornado y en un sistema de refrigeración a continuación se enfría a $100^{\circ}C$. El TiO_2 , de partículas finas, se separa del gas de reacción con métodos convencionales, tal como por ejemplo ciclones, EGR o filtros de mangas.

15. Naturalmente se puede efectuar este procedimiento también introduciendo, por ejemplo en un aparato modificado en forma correspondiente, los componentes de reacción desde abajo, los componentes de reacción sólidos se extraen por lo tanto con los gases de reacción en el extremo superior de la cámara de reacción. Además, el procedimiento se puede realizar también en dispositivos dispuestos horizontalmente.

20. El procedimiento se efectúa de manera que se mantengan tiempos de estancia de menos de 5 segundos, preferentemente de 0,001 hasta 1 segundo.

25. A los gases empleados para la reacción se les puede mezclar gas de salida de la reacción retornado o un gas inerte.

30.

325474

- 12 -



- Es posible agregarle al gas inerte rotativo en la pared de la cámara de combustión continuamente o por etapas un material inerte sólido. Los cuerpos inertes giran entonces a lo largo de la pared y mantienen ésta libre de sedimentaciones del producto. Los cuerpos de fricción inertes tienen un peso específico entre 2 y 5, un diámetro de grano de 0,1 hasta aproximadamente 4 mm y preferentemente forma esférica. Se componen de materiales compactos sinterizados u obtenidos de fusiones, altamente resistentes a la fricción, por ejemplo pueden componerse de óxidos, tales como Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , correspondientes mezclas de óxidos mixtos o $ZrSiO_4$.
5. La introducción de los cuerpos de fricción inertes se encuentra a igual altura, pero separada de las toberas de gas inerte (no dibujado en el esquema). Los cuerpos inertes son agarrados por el chorro de gas y circulan en movimiento rotativo a lo largo de la superficie cónica hacia abajo.
10. Asimismo es posible introducir los cuerpos de fricción antes de la entrada del gas inerte en el recinto de reacción en la tubería de alimentación de gas, de manera que entonces salgan el gas inerte y arena a través de las toberas.
15. En una ulterior forma de ejecución se pueden, por encima de las toberas de gas inerte, con ayuda de una bancada fluida de cuerpos de impulsión sólidos mantenidos en movimiento mediante cloro, caer estos a través de una esclusa de rebose al interior del reactor hasta que nuevamente sean arras-
- 20.
- 25.
- 30.

325474

- 13 -



trados por el gas inerte.

En la oxidación de $TiCl_4$ a pigmento de TiO_2 se trabaja preferentemente con un exceso de oxígeno; la proporción $O_2:TiCl_4$ se mantiene convenientemente entre 1,0 y 1,3.

5.

La reacción del $TiCl_4$ con oxígeno, aire o con aire enriquecido, con oxígeno se efectúa a temperaturas entre 800 y 2000°C.

10.

Por lo menos uno de los componentes empleados para la reacción o un gas inerte, eventualmente después de un precalentamiento con medios convencionales, se calienta como es conocido o bien con intercambiadores de calor o con métodos eléctricos, aproximadamente a temperatura de reacción o más.

15.

como métodos eléctricos se pueden emplear calefacción de resistencia eléctrica, mecheros de plasma, arcos de luz soplad^{os}, calefacción de alta frecuencia o por inducción.

20.

El calentamiento del componente oxigenoso a temperatura de reacción se puede efectuar calentándole mediante combustión con un compuesto carbonoso, por ejemplo CO en una pre-cámara. En una forma de ejecución preferente se efectúa la adición del componente oxigenoso axialmente en el reactor y la alimentación del CO al gas oxigenoso, ya previamente precalentado, con medios convencionales poco antes del lugar en el cual el halogenuro penetra en el trayecto de mezcla.

25.

30.

Finalmente se puede calentar el componente oxigenoso también mediante intercambio de calor

325474

- 14 -



indirecto con materiales inertes, preferentemente de cerámica.

5. A la reacción se le agregan convenientemente medios de modificación, tales como Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2 , iones de alcali o alcali terreo o vapor de agua. Se pueden agregar como tales, en forma de cuerpos sólidos o en forma de aerosol, a un componente de reacción o a un gas inerte. Sin embargo también es posible agregar o mezclar los compuestos en la forma de halogenuros en estado sólido o evaporado.

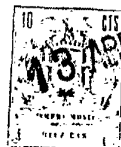
10. En una forma de ejecución se mezclan los medios de modificación en la forma de halogenuro, tal como por ejemplo $AlCl_3$ y $SiCl_4$ con el gas oxigenoso que entra axialmente, seleccionándose la temperatura de calentamiento previo del componente oxigenoso de manera que los halogenuros reaccionen a los óxidos correspondientes y se encuentren presentes en la corriente de gas en forma de aerosol. Si se incluye un halogenuro, tal como cloruro de aluminio, en forma sólida en la corriente de oxígeno entonces se pueden agregar además al cloruro de aluminio compuestos de alcali o alcali térreo.

15. Pero también es posible agregar el $AlCl_3$ evaporado a la corriente de $TiCl_4$ caliente e introducirse en esta forma en la reacción.

20. A la reacción de oxidación se le agregan gérmenes, debiendo éstos gérmenes encontrarse ya en forma desarrollada cuando alcancen el trayecto de mezcla. Por una parte se evita de esta manera una sobresaturación de la fase gaseosa como punto de parti

25.

30.



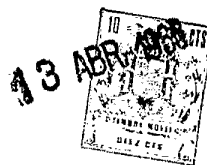
da posible para sedimentaciones en la pared y por otra parte se logra un crecimiento más igualado y una distribución más estrecha de las partículas en el producto.

5. La obtención de los gérmenes se puede efectuar también ramificando una corriente parcial del $TiCl_4$ y transformando esta parte en TiO_2 antes de alcanzar el trayecto de mezcla. Para la obtención de gérmenes de TiO_2 se procede como sigue: Una corriente
10. parcial del $TiCl_4$ se mezcla al oxígeno o al gas oxigenoso precalentados y se reacciona aquí al óxido. La reacción deberá estar terminada antes de entrar en el trayecto de mezcla. Durante la mezcla de los componentes de reacción pueden crecer los productos de
15. reacción inmediatamente sobre gérmenes frescos, que se encuentran por decir así en estado nascente. Opcionalmente se le pueden agregar a la corriente de oxígeno también cantidades correspondientes de agua o de óxidos del nitrógeno, ya que estos compuestos
20. reaccionan con el $TiCl_4$ más rápidamente que el oxígeno mismo, y de esta manera facilitan la formación de gérmenes.

- Otra posibilidad consiste en el empleo de gérmenes extraños. Así se pueden agregar, en lugar
25. de una corriente parcial de $TiCl_4$, también correspondientes partes de por ejemplo $SiCl_4$ ó $AlCl_3$ en forma de vapor a la corriente de oxígeno y allí, eventualmente asimismo en presencia de agua o óxidos de nitrógeno, reaccionar a partículas de óxido de partículas
30. finas con propiedades de gérmenes.

325474

- 16 -



Para la obtención de gérmenes se puede emplear también una combinación de una corriente parcial de $TiCl_4$ con $SiCl_4$ y/o iones de alcali y/o alcali terreo.

5. Finalmente también es posible emplear un cloruro de titanio de baja valencia como germen. Para ello se le agrega al $TiCl_4$ una cantidad determinada de medio de reducción, por ejemplo hidrógeno, y el subcloruro resultante se introduce con la corriente de $TiCl_4$ en la zona de mezcla.

10. Los compuestos empleados para la obtención de gérmenes se dosifican de manera que el óxido que sirve como germen sea de 0,5 - 5%, referido al TiO_2 producido. En el caso de $TiCl_3$ como germen deberán reducirse al subcloruro 0,5 - 5% del $TiCl_4$ empleado.

15. Para más detallada aclaración del procedimiento sirven los ejemplos siguientes:

Ejemplo 1

20. En un reactor, como representado en la ilustración, se introdujeron, a través del tubo de alimentación central 1, $5,28 m^3N/h$ de $TiCl_4$ por 2 a la parte cónica del reactor. Además se evaporaron 26 l de $TiCl_4$ líquido por hora con vapor de 15 atm.

25. y a continuación se calentó en un horno de resistencia eléctrica a $980^\circ C$; con esta temperatura entró el tetracloruro en el reactor.

El diámetro de 1 era de 90 mm, correspondientemente la velocidad era de 1,06 m/seg. en 2.

30. A través de la tubería anular 7 y la abertura

325474

- 17 -



5. tura de entrada para la corriente transversal 8, de las cuales se emplearon 6 unidades con un diámetro de 5 mm, se sopló una mezcla de 6,87 m³N de O₂ y 8,95 m³N de N₂ por hora; la proporción de Ti:O₂ era por lo tanto de 1:1,3 y la parte en volumen del tetraclo
10. ruro de titanio en la mezcla de reacción ascendió al 25%. La mezcla de O₂/N₂ se había calentado previamente a 600°C. La velocidad de entrada en la zona de mezcla ascendió a 91,5 m/seg. La graduación de las aberturas era de manera que su eje formase con el radio un ángulo de 25°; la inclinación de las aberturas contra la horizontal fué de 10° hacia abajo. La abertura del cono ascendió a 20°.

15. Por debajo de la entrada para el gas oxidante se soplaron, a través de dos toberas 11, tangencialmente 4m³N/hora de nitrógeno de 500°C, al cual se le había agregado arena de Becorit (óxido de aluminio fundido)

20. La temperatura se encontraba en la zona de reacción en el lugar más caliente por encima de 1100°C. Al TiCl₄ caliente se le agregó tanto cloruro de aluminio evaporado de manera que el dióxido de titanio obtenido contenía 1% de Al₂O₃. A los gases oxigenosos se les agregó vapor de agua en una cantidad
25. de 2 %-Mol, calculado sobre el titanio. El producto de reacción se evacuó como suspensión en el gas de salida en 5 fuera del reactor y se enfrió con gas inerte frío o gas de salida retornado muy rápidamente a una temperatura inferior a 600°C. El gas de salida tenía
30. antes del enfriamiento brusco la composición si-

325474

- 18 -

13



guiente: $\text{Cl}_2 = 42,1 \%$; $\text{O}_2 = 6,3 \%$; $\text{N}_2 = 51,6 \%$.

Las ulteriores operaciones, tales como enfriamiento, separación del polvo, etc. se efectuaron con métodos convencionales, refrigerador de agua, ciclones y filtros de polvo.

5.

El dióxido de titanio obtenido tenía una capacidad de blanqueo máxima de 760 según DIN 53 192, una de 1750 según Reynolds.

Ejemplo 2

10.

El aparato empleado aquí correspondía en principio a la disposición mostrada en el dibujo, sé lo que aquí la pared del cono estaba fabricada de material poroso. Una mezcla de $12,2 \text{ m}^3\text{N}$ de O_2 y $8,43 \text{ m}^3\text{N/h}$ de N_2 se calentaron a 960°C y en 2 se introdujo a una velocidad de $11,5 \text{ m/seg.}$ en el reactor 3,4.

15.

50 l/h de tetracloruro de titanio se evaporaron con vapor de 15 atm. , mediante un horno de resistencias con bancada de grafito se calienta a 980°C y en 6 se alimenta a una tubería anular 7 y desde allí a través de 6 aberturas 8 con un diámetro de 5 mm se sopla transversalmente a la corriente del gas oxigenoso dentro del reactor. La velocidad de soplado asc

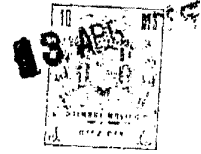
20.

cendió a $109,5 \text{ m/seg.}$ Las aberturas de entrada se en contraban radiales y estaban inclinadas contra la ho rizontal en 20° hacia abajo.

25.

Se agregaron cloruro de aluminio y vapor de agua en proporciones iguales, como indicado en el ejemplo 1, solo que aquí estos aditivos estaban agre gados a la corriente de gas oxigenoso. El cono que empezaba directamente debajo de la entrada del TiCl_4

30.



- estaba ejecutado con doble pared; la interior era de grafito poroso. Se introdujeron 6 m³N de cloro en el recinto anular y a través de la pared porosa de grafito, cuya superficie ascendía a 1925 cm², se introdujo a presión en la parte cónica del reactor.
- 5.

- La mezcla de reacción, sin el cloro impulsado a través de la pared porosa, tenía la composición: 33,0 % en volumen de TiCl₄, 39,6 % en volumen de O₂ y 27,4 % en volumen de N₂; la proporción TiCl₄:O₂ fué de 1:1,2. Las partes en volumen de Cl₂, O₂ y N₂ fueron de 71,6 %, 5,5 % y 22,9 %.
- 10.

- La suspensión de TiO₂ enfriada bruscamente después de terminada la reacción en el gas de salida se elaboró como ya descrito en el ejemplo 1. El dióxido de titanio obtenido tenía buenas propiedades de pigmento; la capacidad de blanqueo según DIN era de 785, según Reynolds de 1825.
- 15.

Ejemplo 3

- Se repitió la reacción como descrita en el ejemplo 2. Solo que aquí se mezcló una corriente parcial del TiCl₄, es decir 2 %, antes de la zona de mezcla al gas oxidante, que contenía vapor de agua, de manera que directamente delante de la zona de mezcla esta corriente parcial de TiCl₄ reaccionó con agua y se arrastró TiO₂ de partícula muy fina con corriente de gas en la zona de reacción y allí actuaron como gérmenes.
- 20.
- 25.

El producto tenía excelentes propiedades de pigmento.

325474

- 20 -



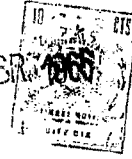
N O T A

- 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. También se hace constar que el invento se refiere a una Solicitud de Patente presentada en Alemania con fecha 15 de abril de 1.965, nº F 45 833 IVa/12 g acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "PROCEDIMIENTO CONTINUO PARA REALIZAR REACCIONES EXOTERMICAS O LIGERAMENTE ENDOTERMICAS A TEMPERATURAS ELEVADAS"; caracterizándose por lo siguiente:
- 1ª.- Procedimiento continuo para realizar reacciones exotérmicas o ligeramente endotérmicas a temperaturas elevadas entre componentes de reacción por lo menos parcialmente gaseosos o vaporosos bajo calentamiento previo de los componentes de reacción, caracterizado porque por lo menos uno o varios de los componentes de reacción se calientan a una temperatura tan elevada de manera que por lo menos se alcance la temperatura de inflamación de la mezcla de reacción y a continuación por lo menos uno de los componentes de reacción se introduce con una velocidad de hasta 20 m/seg. centralmente en una cámara de combustión que se abre cónicamente hacia
- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



5. arriba o preferentemente hacia abajo, que está colocada sobre un reactor perpendicular, mientras que el otro o los otros componentes de reacción, en caso dado mezclados con gas inerte, se soplan en la cámara de combustión que se ensancha en forma de embudo, en dirección transversal hacia la parte que fluye axialmente hacia arriba o hacia abajo del otro componente de reacción con una velocidad entre 30 y 120 m/seg. , a través de aberturas de entrada cuya inclinación con relación a la tangente es entre 0 y 90° y hacia arriba o hacia abajo con relación a la horizontal entre 0 y 25°, debiendo ser el producto del peso específico y la velocidad de los componentes de reacción que entran en la cámara de combustión en corriente transversal aproximadamente 1 - 2 magnitudes mayor que el mismo producto de la corriente de gas conducida axialmente y el diámetro de la tobera de entrada entre la 5ª y la 20ª parte del trayecto a recorrer.
- 10.
- 15.
20. 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque directamente por encima o por debajo de las toberas para los componentes de reacción a introducir en corriente transversal se sopla gas inerte secado frío, en caso dado con materiales inertes que sirven como cuerpos de fricción, preferentemente en posición tangencial o bien por lo menos con un ángulo grande en relación con el radio.
- 25.
30. 3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el granulado

325474



- 22 -

de los cuerpos inertes es entre 0,5 y 4 mm, preferentemente entre 1 y 2 mm.

5. 4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 3ª, caracterizado porque el ángulo de la cámara de reacción que se ensancha en forma de embudo es de 10 y 20º con relación al eje.

10. 5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 4ª, caracterizado porque las paredes de la cámara de combustión, que se ensancha en forma de embudo, están fabricadas de material permeable al gas.

15. 6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 5ª, caracterizado porque como material permeable al gas se emplean materiales cerámicos o grafito y a través de las paredes porosas se sopla gas inerte frío.

20. 7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 6ª, caracterizado porque como gas inerte se sopla nitrógeno o cloro, eventualmente en mezcla con monóxido de carbono o tetraclorocarbono.

25. 8ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 7ª, caracterizado porque el óxido de metal o bien semi-metal se fabrica en distribución fina como pigmento.

30. 9ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 8ª, caracterizado porque los compuestos de metal o semi-metal se emplean en forma de sus halogenuros evaporables.

10ª.- Procedimiento según las reivin-

325474

- 23 -



dicaciones 1ª - 9ª, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se quema con oxígeno y/o aire a temperaturas de 800 - 2000°C a dióxido de titanio.

5. 11ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 10ª, caracterizado porque la proporción de oxígeno:tetracloruro de titanio se ajusta entre 1,0 - 1,3.

10. 12ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 11ª, caracterizado porque el calentamiento del componente oxigenoso a temperaturas de reacción se efectúa mediante combustión del CO agregado en mezcla.

15. 13ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 12ª, caracterizado porque el gas oxigenoso se introduce axialmente en la cámara de combustión y la alimentación del monóxido de carbono se efectúa junto con gas oxigenoso convencionalmente calentado previamente poco antes de la mezcla de los componentes de reacción.

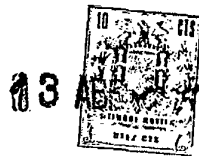
20. 14ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 13ª, caracterizado porque el medio de modificación, tal como el óxido de aluminio, óxido de circonio, dióxido de silicio, vapor de agua y/o iones de alcali o alcali-térreo se agrega al componente de reacción axialmente introducido como aerosol o como cuerpos sólidos.

25. 15ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 14ª, caracterizado porque al quemar tetrahalogenuro de titanio el tiempo de estancia

30.

325474

- 24 -



- de la mezcla de reacción en el recinto de reacción se ajusta a menos de 5 segundos, preferentemente a 0,001 hasta 1 segundo.
5. 16ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 15ª, caracterizado porque la combustión del $TiCl_4$ se efectúa en presencia de gérmenes de TiO_2 que se obtuvieron mediante reacción de una corriente parcial de $TiCl_4$ con vapor de agua en cantidades de 0,5 hasta 5 % en status nascendi.
10. 17ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 16ª, caracterizado porque se emplea un germen que se obtuvo por reacción de una corriente parcial de $TiCl_4$ con NO ó NO_2 en cantidades de 0,5 hasta 5 % en status nascendi.
15. 18ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 17ª, caracterizado porque se emplea un germen que se obtuvo por reacción de una corriente parcial de $TiCl_4$ con oxígeno en cantidades de 0,5 hasta 5 % en status nascendi.
20. 19ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 18ª, caracterizado porque se emplea un germen que se obtuvo por reacción de una corriente parcial de $SiCl_4$ con vapor de agua, oxígeno o óxidos de nitrógeno en cantidades de 0,5 hasta 5 % en status nascendi.
25. 20ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 19ª, caracterizado porque la formación de germen se efectúa en una corriente parcial de $TiCl_4$ en presencia de $SiCl_4$ y/o iones de alcali o alcali-térreo.
- 30.

325474



- 25 -

13 ADP

5. 21ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª - 20ª, caracterizado porque se emplea un germen que se obtiene mediante reacción de una corriente parcial de $TiCl_4$ con hidrógeno, y éste en cantidades de 0,5 - 5 %.

10. 22ª.- Procedimiento continuo para realizar reacciones exotérmicas o ligeramente endotérmicas a temperaturas elevadas, tal y como queda substancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en el dibujo adjunto.

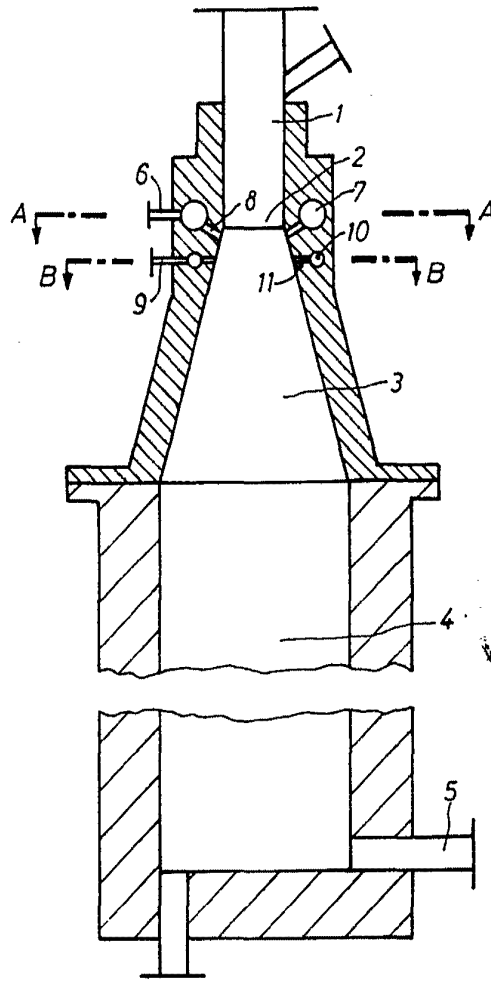
Esta Memoria consta de veinticinco hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 13 ADP 1926

FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

11
12

325474



VARIANTE

