

367002



SECCION TECNICA  
DIRECCION G. I. P. C.  
C-01  
CUCULAZA G

Case F. 430

P A T E N T E  
D E  
I N V E N C I O N

por "UN PROCEDIMIENTO PARA PURIFICAR EL TETRACLORURO DE TITANIO", a favor de la firma italiana MONTECATINI EDISON S.p.A., residente en MILAN (Italia) - Foro Buonaparte 31.

= . =

MEMORIA DESCRIPTIVA

Este invento se refiere a un procedimiento para purificar el tetracloruro de titanio de los compuestos de vanadio.

- En los procedimientos de producción de  $TiCl_4$ ,
5. se cloran minerales titaníferos, como por ejemplo el rutilo, el leucóxeno, las escorias ilmeníticas, el rutilo artificial, etc. Estos materiales contienen cantidades más o menos importantes de impurezas, como óxidos de vanadio, de circonio, de silicio, de aluminio, de hierro, de cromo,
  10. etc., que se cloran junto con el componente principal, el



TiO<sub>2</sub>.

Los gases calientes que proceden del reactor de cloración se enfrían, generalmente por inyección y vaporización de TiCl<sub>4</sub> líquido, hasta temperatura solo ligeramente superior al punto de rocío del TiCl<sub>4</sub>, que es función del contenido de TiCl<sub>4</sub> en los gases.

Esta operación se lleva a cabo para separar los sólidos arrastrados (mineral titanífero, coke y otros sólidos no clorados, por ejemplo ZrSiO<sub>4</sub>) y los cloruros volátiles que se desubliman (FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ZrCl<sub>4</sub>, CrCl<sub>3</sub>, etc.). Tal operación puede efectuarse convenientemente en un refrigerador de pulverización, del cual los sólidos arrastrados y los cloruros desublimados se descargan exentos de TiCl<sub>4</sub>.

El TiCl<sub>4</sub> bruto, que es condensado al salir del refrigerador de pulverización, contiene todavía disueltos en él cloruros y oxiclорuros metálicos (SiCl<sub>4</sub>, VOCl<sub>3</sub>, VCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, etc.), los cuales deben eliminarse antes del uso del TiCl<sub>4</sub> en la producción de pigmento de TiO<sub>2</sub> o de titanio metálico. Algunos cloruros pueden separarse por rectificación (por ejemplo, el SiCl<sub>4</sub>), mientras que los compuestos de vanadio exigen antes de la rectificación un tratamiento químico para convertir los compuestos volátiles en productos sólidos.

Según algunos procedimientos de la práctica



anterior, es posible obtener la conversión de los cloruros de vanadio volátiles en productos sólidos ( $\text{VOCl}_2$ ,  $\text{VCl}_3$  y... sulfuros de vanadio) mediante tratamiento del  $\text{TiCl}_4$  con sulfuro de hidrógeno.

5. Actuando sobre  $\text{TiCl}_4$  líquido bruto (patente norteamericana N° 2.289.327 y patente norteamericana N° 2.836.547) se obtiene una suspensión de sólidos en el  $\text{TiCl}_4$ , la cual se somete a rectificación tal como está o después de separación de la mayor parte de los sólidos en cuestión por espesamiento. Esta técnica plantea, sin embargo, inconvenientes considerables, y en particular:
  10. - la necesidad de usar numerosos aparatos para el tratamiento del  $\text{TiCl}_4$  con  $\text{H}_2\text{S}$  y para la separación de los sólidos mediante espesamiento;
  15. - la necesidad de efectuar la evaporación del  $\text{TiCl}_4$ , tratado con  $\text{H}_2\text{S}$  y eventualmente clarificado, en calderos que se ensucian a causa de los sólidos que han quedado en el  $\text{TiCl}_4$ ;
  20. - la necesidad de manipular y secar los fangos obtenidos, para recuperar el  $\text{TiCl}_4$ , contenido en cantidades considerables respecto a la producción.
  25. - y la necesidad de efectuar en ausencia de  $\text{Cl}_2$  y/o de otros gases oxidantes (por ejemplo, aire) de los fangos que contienen el vanadio, para evitar la conversión de los compuestos de vanadio sólidos en compuestos volátiles.



Según la patente inglesa nº 866.771, el tratamiento del  $TiCl_4$  bruto mediante  $H_2S$  puede realizarse en fase de vapor, en un lecho fluido de sólidos inertes, como la arena, a temperaturas comprendidas entre  $140^\circ$  y  $300^\circ C$ .

5. Pero también esta técnica presenta inconvenientes considerables porque, a temperaturas bajas ( $140^\circ - 160^\circ C$ ), el azufre elemental que se ha formado en la reacción de  $H_2S$  con los compuestos de vanadio, se halla en estado líquido y desfluidifica el lecho, mientras que a temperaturas más altas el azufre pasa como vapor al  $TiCl_4$ . En este caso surgen dificultades en la rectificación del  $TiCl_4$ . Además, se emplea un fuerte exceso de  $H_2S$ , que luego se halla disuelto en el  $TiCl_4$  que se ha de rectificar.
- 10.

15. Por lo tanto, un objeto de este invento es proporcionar un procedimiento, exento de los inconvenientes citados antes, para purificar por tratamiento con sulfuro de hidrógeno, el  $TiCl_4$  de los compuestos de vanadio.

20. Otro objeto de este invento es proporcionar un procedimiento para la purificación de  $TiCl_4$  con el cual sea posible obtener tetracloruro de titanio de muy escaso contenido de compuestos de vanadio, inferior a 1 p.p.m. de vanadio (expresado como vanadio metálico), apto para la producción de  $TiO_2$  de excelentes características pigmentarias y para la producción de titanio metálico de gran pureza.
- 25.



Otro objeto todavía de este invento es separar las impurezas de vanadio como productos sólidos, junto con los sólidos arrastrados de los gases cloración y con los cloruros volátiles que se desubliman.

5. Estos y otros objetos todavía se logran por el procedimiento de este invento, según el cual los gases calientes procedentes de la etapa de cloración del material titanífero se enfrían hasta 130-180°C mediante inyección y vaporización de  $TiCl_4$  líquido y al mismo tiempo se tratan con sulfuro de hidrógeno, de los que se obtiene una fase gaseosa exenta de vanadio y que contiene el  $TiCl_4$ , más una fase sólida exenta de  $TiCl_4$  y que contiene vanadio; esta fase sólida se descarga.

10. El enfriamiento de los gases y el tratamiento con  $H_2S$  se efectúa de preferencia en un evaporador de pulverización, Los compuestos sólidos de vanadio así formados se descargan del refrigerador de pulverización exentos de  $TiCl_4$ , junto con los otros sólidos (material titanífero y coke, arrastrados más allá del reactor, y cloruros desublimados). Los gases y los vapores emanantes del refrigerador de pulverización pasan por un ciclón y un aparato de lavado con  $TiCl_4$  líquido, para precipitar los sólidos finos arrastrados por los gases. El aparato de lavado puede ser, por ejemplo, un lavador Venturi, un lavador de rociadura o una columna lavadora; del fondo del
- 15.
- 20.
- 25.



aparato se descarga luego el  $TiCl_4$  líquido, que contiene los sólidos finos arrastrados más allá de la refrigeración; este  $TiCl_4$  líquido se recicla luego al refrigerador de pulverización. Los gases y los vapores que salen del

5. aparato de lavado y que constan de  $TiCl_4$ ,  $SiCl_4$  e incondensables ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$ , etc.) se enfrían para condensar el  $TiCl_4$  y separar los incondensables. El  $TiCl_4$  condensando se recicla luego parcialmente el aparato de lavado, mientras el resto se rectifica en una columna para obtener
10.  $SiCl_4$  como cabeza y  $TiCl_4$  como cola; este residuo contiene menos de 1 p.p.m. de vanadio.

Por 1 mol de compuesto de vanadio en el  $TiCl_4$  se usan de 1 a 3 moles de  $H_2S$ . Si está presente cloro no convertido, es preciso añadir la cantidad molar correspondiente de  $H_2S$ . El tiempo de contacto en el refrigerador de pulverización debe ser suficientemente prolongado para permitir que se termine la reacción entre el  $H_2S$  y los compuestos de vanadio; este tiempo de contacto debe ser de 10 segundos a lo menos, pero preferentemente debe estar

15. comprendido entre 15 y 20 segundos.

En el dibujo adjunto se representa un diagrama de circulación según este invento.

- En el clorador A, constituido por un reactor de lecho fluido, se alimentan por arriba mineral titanífero y coque, mientras por abajo se suministra el gas que contiene
- 25.



ne cloro.

Los gases de reacción emanantes del clorador A... contienen  $TiCl_4$  y cloruros metálicos, junto con varios otros gases ( $CO_2$ ,  $CO$ ,  $HCl$  y, eventualmente,  $Cl_2$ ). Los gases

5. arrastran una cantidad más o menos importante de sólidos, (mineral titanífero, coke y otros sólidos no clorados, como  $ZrSiO_4$ ).

La corriente gaseosa tiene una temperatura de unos  $900^{\circ}C$ , o sea ligeramente inferior a la del lecho del

10. reactor. Por 1 los gases de reacción se llevan al refrigerador de pulverización B, donde se los enfría por inyección y vaporización de una cantidad apropiada de  $TiCl_4$  líquido reciclizado, enviado por 2.

La cantidad reciclizada es de 3 a 5 veces el

15.  $TiCl_4$  producido. En el aparato B, los gases se enfrían así hasta  $130-180^{\circ}C$ , pero preferentemente hasta una temperatura comprendida entre  $145$  y  $155^{\circ}C$ , o sea una temperatura suficientemente lejana del punto de rocío del  $TiCl_4$  pero tal todavía que muestre una insignificante tensión de vapor

20. de los cloruros de punto de ebullición alto y del azufre.

En el mismo aparato B se introduce por 3 una cantidad de  $H_2S$  suficiente, como ya se ha dicho antes, para reducir los compuestos de vanadio y bloquear la acción del cloro convertido eventualmente presente.

25. A la temperatura indicada antes, los cloruros



de hierro, de zirconio, etc., se hallan en estado sólido, igual que los compuestos de vanadio formados a causa del tratamiento con  $H_2S$ . Estos sólidos junto con los sólidos arrastrados del lecho de cloración, incorporan al azufre

5. elemental fundido formado en la reacción entre el  $H_2S$  y los compuestos de vanadio y, eventualmente, el  $Cl_2$ ; estos sólidos se descargan continuamente de B por 4 y del ciclón C, situado a continuación de B, por 5.

- Los gases exentos de vanadio que contienen los vapores de  $TiCl_4$  y los sólidos más finos pasan del ciclón C, por 6, a la columna de lavado D. De la cima de D, el  $TiCl_4$  y los cloruros de punto de ebullición bajo (por ejemplo, el  $SiCl_4$ ) se condensan en el condensador E. Los gases incondensables que contienen pequeñas cantidades de  $TiCl_4$  pasan a un refrigerador de salmuera sucesivo, F, y se descargan a la chimenea por 7 o se utilizan por su contenido de CO. El líquido condensado se envía en parte como reflujo a la cima D por 8. La parte del  $TiCl_4$  condensado que no <sup>se</sup> recicla constituye la producción y es enviada por 9 a la rectificación final. Del fondo de la columna D, por 2, el  $TiCl_4$  líquido se recicla al refrigerador de pulverización B.
- 10.
- 15.
- 20.

- Así pues, según este invento, en el solo aparato refrigerador de pulverización se realizan al mismo tiempo
25. la refrigeración de los gases, la precipitación y la



descarga de los sólidos y la purificación directa del  $TiCl_4$  procedente de los compuestos de vanadio.

Las ventajas de este invento pueden resumirse así:

5. - respecto al tratamiento del  $TiCl_4$  bruto con  $H_2S$  en fase líquida, se eliminan todos los aparatos usados para espesar y manipular los lodos en este tratamiento. Además, se elimina también el rehervidor de la primera columna rectificadora y en consecuencia se excluyen todas las dificultades derivadas de su ensuciamiento progresivo.
10. Con él se logra también un ahorro importante de calor, dado que se evita la primera vaporización del  $TiCl_4$  que ha de rectificarse.
15. - Con respecto al método del lecho fluido, la factibilidad del sistema objeto de este invento es definitivamente superior. En efecto, los sólidos se descargan sin dificultad del refrigerador de pulverización, gracias a la presencia de los sólidos mezclados con el azufre fundido, que nunca aparece en tal porcentaje que perjudique su fluencia.
20. - El suministro del  $H_2S$  al refrigerador de pulverización bloquea el posible  $Cl_2$  no convertido que emana del reactor y que dificulta la purificación del  $TiCl_4$  procedente de los compuestos de vanadio.
25. - La temperatura del refrigerador de pulverización se mantiene a tal nivel que impida la vaporización del



azufre por los gases.

Los ejemplos que siguen se dan con fines meramente ilustrativos para clarificar la idea del invento.

EJEMPLO 1

5. En un reactor de lecho flúido se alimentan continuamente 170 kg/hora de una mezcla de rutilo y coke, al 19% en peso de coke de petróleo. El rutilo y el coke tienen la siguiente composición porcentual, en peso:

	Rutilo mineral:		Coke de petróleo:
10.	TiO <sub>2</sub>	97,34% en peso	C 98,03% en peso
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,51% "	H 0,87% "
	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,55% "	S 0,96% "
	SiO <sub>2</sub>	0,74% "	Cenizas 0,33%
15.	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,17% "	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,15% "	
	ZrO <sub>2</sub>	0,30% "	

20. La cloración se efectua a temperatura de 950°C mediante introducción continua, por el fondo del reactor, de 240 kg de cloro por hora.

La mezcla gaseosa, exenta de Cl<sub>2</sub>, al salir del



reactor presenta la composición siguiente, expresada en porcentaje volumétrico:

	TiCl <sub>4</sub>	44,53% en volumen	AlCl <sub>3</sub>	0,10% en volumen
	VOCl <sub>3</sub> +VCl <sub>3</sub>	0,22% "	SiCl <sub>4</sub>	0,22% "
5.			CrCl <sub>3</sub>	0,08% "
	FeCl <sub>2</sub>	0,23%	CO	18,20% "
	ZrCl <sub>4</sub>	vestigios	CO <sub>2</sub>	36,40% "

- Esta mezcla gaseosa se enfria en el refrigerador de pulverización hasta 150°C, por vaporización de 1220 kg/hora de TiCl<sub>4</sub> reciclizado. A este último refrigerador de pulverización se envían también 0,46 metros cúbicos normales de H<sub>2</sub>S por hora. El tiempo de contacto de los gases y los vapores es de unos 40 segundos. Del fondo del refrigerador de pulverización y del ciclón sucesivo se descarga una mezcla de sólidos que contiene alrededor de 5 kg/hora de rutilo, coke y material inerte, alrededor de 2,8 kg/hora de sólidos desublimados y sólidos formados a base de H<sub>2</sub>S y compuestos volátiles de vanadio y 0,32 kg/hora de azufre elemental. El azufre total está presente en la mezcla de sólidos en 4,9% en peso aproximadamente, y el 80% de él se halla en forma de azufre elemental.

En esta operación, todo el vanadio se precipita y se le encuentra en los sólidos descargados del refrigerador de pulverización (alrededor del 6% en peso).



- La mezcla gaseosa (punto de rocío, 125°C) sale del ciclón y penetra por la base de la columna de lavado. Los vapores que salen de la cima de la columna se condensan y las sustancias incondensables se descargan por la chimenea. 1220 kg/hora de  $TiCl_4$ , cantidad correspondiente a la alimentación de  $TiCl_4$  líquido al refrigerador de pulverización, se envían como reflujo a la columna para lavar de los sólidos más finos y de los vestigios de cloruros de hierro la mezcla gaseosa afluyente; 318 kg/hora constituyen el  $TiCl_4$  producido, que contiene menos de 0,5 p.p.m. de vanadio y vestigios imprecisables de hierro. En el líquido del fondo de la columna, reciclizado al refrigerador de pulverización, la cantidad de sólidos suspendidos es menor de 0,1% en peso.
- 5.
- 10.
- 15.

#### EJEMPLO 2

- A un reactor de lecho fluido se alimentan 221 kg/hora de rutilo y coque en la misma proporción que en el Ejemplo anterior. La composición de los sólidos es la misma que en dicho Ejemplo.
- 20.

Por el fondo del reactor, mediante un distribuidor de gas, se alimentan 312 kg/hora de cloro al 100%. La conversión del  $Cl_2$  es del 98%. Los gases que salen del reactor contienen por término medio 1,7% en volumen de  $Cl_2$  libre.



Estos gases pasan al refrigerador de pulverización, que actúa a 180°C y en el cual se inyectan 1500 metros cúbicos normales por hora de  $TiCl_4$  reciclizado y, separadamente, 2,4 metros cúbicos normales por hora de  $H_2S$ . El tiempo de contacto

5. de los gases y los vapores es de unos 30 segundos.

Por el fondo del refrigerador de pulverización se descargan continuamente todos los productos sólidos arrastrados, desublimados y formados. El contenido de azufre de estos sólidos asciende a un 25% en peso. El vanadio presente en dichos sólidos asciende a un 2,3% en peso. Los vapores de  $TiCl_4$  que salen del refrigerador de pulverización (punto de rocío, 125 °C) se tratan como en el Ejemplo 1; de este modo se obtienen 410 kg/hora de  $TiCl_4$  que contiene menos de 0,5 p.p.m. de vanadio.

10.



REIVINDICACIONES

Se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la solicitud de patente italiana nº 16324 A/68 del 10.5.68.

5.

1. Un procedimiento para purificar el tetracloruro de titanio de los compuestos de vanadio, por tratarse con  $H_2S$ , caracterizado en que los gases calientes que salen de la etapa de cloración del material titanífero se enfrían hasta 130-180°C por inyección y vaporización de  $TiCl_4$  líquido y al mismo tiempo <sup>se</sup> trata con  $H_2S$ , con lo que se obtiene una fase gaseosa, exenta de vanadio y que contiene  $TiCl_4$ , más una fase sólida, exenta de  $TiCl_4$  y que contiene vanadio, la cual se descarga.

10.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado en que el tratamiento con  $H_2S$  se efectúa en un refrigerador de pulverización.

15.

3. Un procedimiento según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado en que se utilizan de 1 a 3 moles de  $H_2S$  por 1 mol de compuesto de vanadio.

20.

4. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que el tiem



po de contacto de los gases de cloración con el  $H_2S$  es de 10 segundos a lo menos y preferentemente de 15 a 50 segundos.

5. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que para el tratamiento de los gases que salen de la etapa de cloración y que contienen también cloro sin reaccionar se añade  $H_2S$  en cantidad molar igual al cloro presente, además de la requerida por el vanadio.
10. 6. Un procedimiento según una o más de las reivindicaciones anteriores, caracterizado en que los gases, después del tratamiento con  $H_2S$ , se lavan con  $TiCl_4$  líquido y luego se enfrían para condensar el vapor de  $TiCl_4$ , parte del cual se envía a la etapa de lavado citada antes, mientras el resto se envía a la rectificación final, en tanto que el  $TiCl_4$  líquido que sale de la etapa de lavado se recicla a la refrigeración y a la etapa de tratamiento con  $H_2S$ .
15. 7. Un procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado en que el  $TiCl_4$ , reciclado a la refrigeración y a la etapa de tratamiento con  $H_2S$ , es de 3 a 5 veces el  $TiCl_4$  producido.
- 20.



8.- Un procedimiento para purificar el tetracloruro de titanio.

Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 16 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid a, 9 de Mayo de 1.969.

P. S.

JAI ME ISE RN  
P. S.

ENCUEN TRADO EN EL REPOSICIONAR

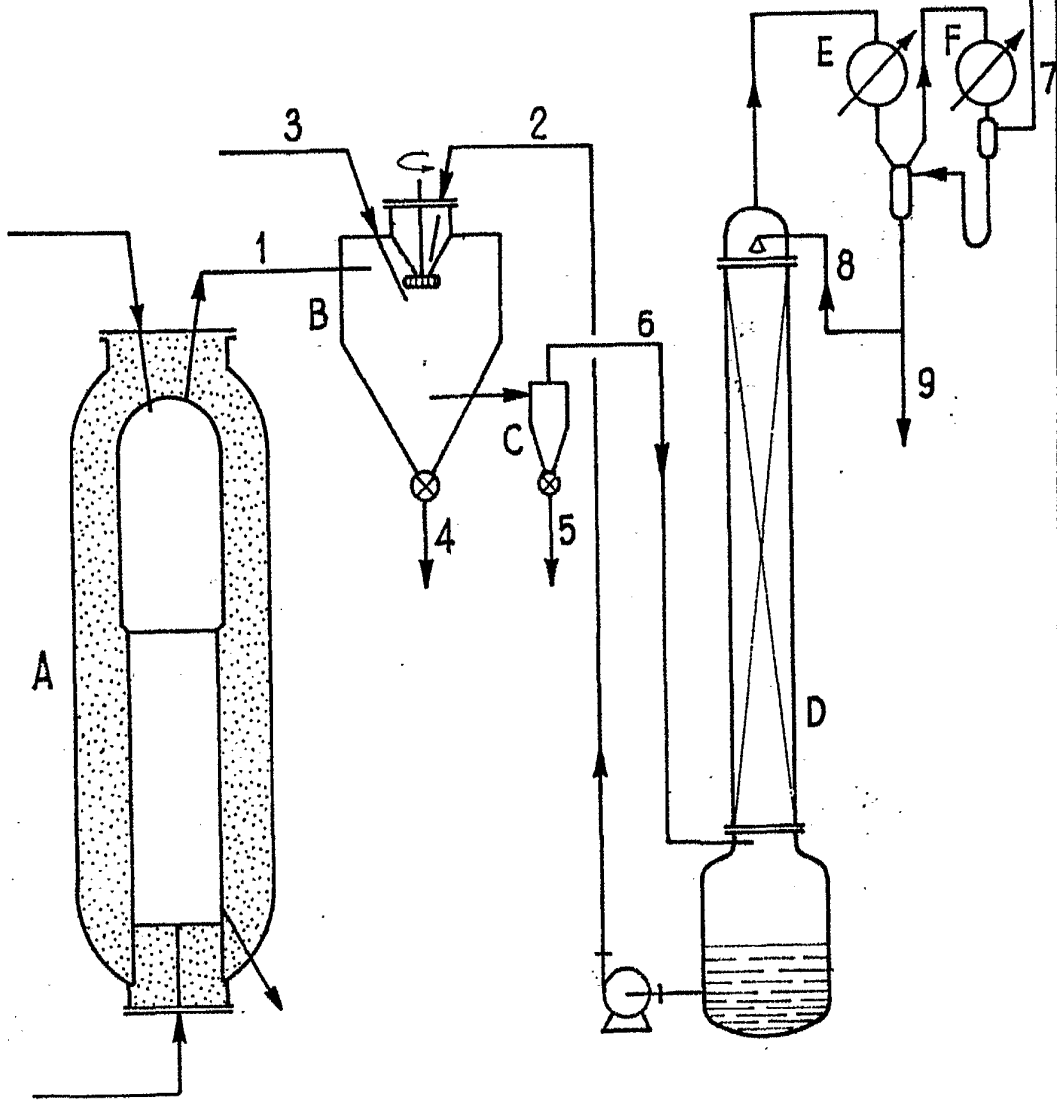


Fig. 1

Madrid, a 9 MAR. 1969  
p.a. JAIME IGERN  
A. R. /  
ALFONSO RODRIGUEZ