



20 FEB 1958

Int. Cl.: C01G

411834

411834

## MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INTRODUCCION.

SOLICITANTE: E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY

RESIDENCIA: WILMINGTON/DELAWARE 19898/

ESTADOS UNIDOS.

ENUNCIADO: UN METODO DE PREPARACION DE TETRACLO-  
RURO DE TITANIO.

Prioridad: Patente

n.º

del.....

P.P.

411834

20 FEB 1951



PROCEDIMIENTO MEJORADO PARA PREPARAR TETRACLORURO  
DE TITANIO SUBSTANCIALMENTE LIBRE DE CLORURO FERROSO.

RESUMEN.

Esta invención se refiere a la producción de tetracloruro de titanio clorando materiales ferrotitaníferos, y más particularmente, se refiere a un procedimiento para separar cloruro ferroso de los gases calientes que contienen cloruro férrico y tetracloruro de titanio, que resultan de la cloración de minerales y escorias que contienen titanio y hierro.

La técnica anterior está repleta de descripciones relativas a tratamiento de gases que resultan de la cloración de materiales oxidados o de materiales titaníferos que contienen hierro, para la recuperación de tetracloruro de titanio substancialmente puro. En los métodos conocidos para la preparación de tetracloruro de titanio, se mezcla usualmente un material ferrotitanífero finamente molido, con un agente reductor carbonoso, tal como coque, hulla, carbón vegetal, o similar y se clora por medio de una corriente de cloro gaseoso en un horno de cubilote a temperaturas comprendidas entre 500 y 1400°C. La reacción de cloración se realiza en lecho estacionario de briquetas comprimidas que contienen el mineral y el material carbonoso, o en un lecho fluidificado de una mezcla de mineral molido con material carbonoso. Los gases de cloración calientes que resultan de esta reacción contienen primariamente tetracloruro de titanio e impurezas de cloruro de hierro, es decir cloruro férrico y cloruro ferroso que deben separarse del tetracloruro de titanio. Sin embargo, la separación del cloruro de hierro de los

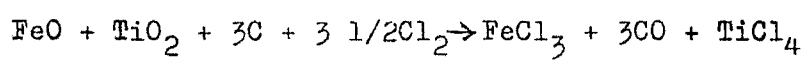


1 gases de cloración ha sido un problema serie en la pro-  
ducción de tetracloruro de titanio substancialmente puro.

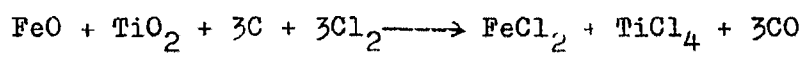
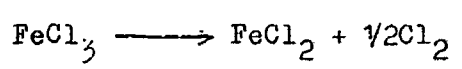
5 En la preparación de tetracloruro de titanio,  
los cloruros de hierro no son sólo las impurezas más difí-  
ciles de separar de la corriente gaseosa producida por  
cloración, sino que son también las más problemáticas. Es-  
tas impurezas muestran tendencia a condensarse como un só-  
lido directamente sobre las paredes de los condensadores  
u otras superficies frías del equipo de proceso. Esto da  
10 frecuentemente como resultado el taponamiento del aparato  
en un grado tal que se hace inoperable. Antes de esta in-  
vención, se creía que la mayor parte de las dificultades  
al manejar los cloruros de hierro se vencían si se separa-  
ba el hierro de los gases de cloración calientes como clo-  
ruro férrico, según se describe en las patentes de los Es-  
15 tados Unidos 2,446,181, 2,675,889, 2,675,890, 2,675,891 y  
2,781,279. Generalmente, tales métodos conocidos incorpo-  
ran un aparato de enfriamiento, o inyectan líquidos refri-  
gerantes a los gases de cloración a fin de disminuir la  
20 temperatura de dichos gases a aproximadamente 200°C. o me-  
nos, y después separan el cloruro férrico de los vapores  
fríos que contienen tetracloruro de titanio. Sin embargo,  
dichos métodos la técnica anterior tienen graves inconve-  
nientes, ya que requieren un paso separado para recuperar  
25 el cloruro férrico, la precipitación de cloruro férrico  
es incompleta y el medio de enfriamiento precipita a menu-  
do con el cloruro férrico. Otra desventaja inherente, aso-  
ciada con los procedimientos mencionados, reside en el he-  
cho de que se desechan grandes cantidades de cloro, ya  
30 que los métodos de la técnica anterior requieren que el



1           hierro sea separado del gas de cloración a temperaturas  
bajas como cloruro férrico, según se ilustra en la siguiente  
ecuación:



5           La presente invención comprende el descubri-  
miento de que el hierro puede separarse como cloruro fe-  
rroso en una forma cristalina seca, estable, a partir de  
una mezcla de reacción gaseosa, que contiene, además del  
cloruro ferroso, cloruro férrico y tetracloruro de tita-  
nio que resultan de la cloración de un material ferroti-  
tanífero. Durante la cloración de los materiales ferroti-  
taníferos para producir y recuperar tetracloruro de tita-  
nio substancialmente puro, se ha encontrado que si la tem-  
peratura de la mezcla de reacción gaseosa que contiene a  
los compuestos establecidos anteriormente, que salen del  
clorador, se reduce de manera que caiga dentro de un in-  
tervalo de aproximadamente 500 a 550°C. y preferiblemente  
de 530-540°C. entonces el cloruro ferroso, formado median-  
te la descomposición de cloruro férrico y cloración del  
mineral, se convierte en un sólido cristalino seco, esta-  
ble, que se separa fácilmente de la mezcla gaseosa. Se  
forman en aproximadamente 1 a 2 segundos, después de que  
los gases se han enfriado a 500-550°C, partículas de ta-  
maño adecuado del cloruro ferroso cristalino, que pueden  
separarse fácilmente de la mezcla gaseosa. Estas reaccio-  
nes pueden representarse por las ecuaciones siguientes:



30           Puede verse, comparando las tres ecuaciones, descritas an-  
teriormente, que en el procedimiento de la presente inven-



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

ción, se ahorra medio mol de cloro por mol de cloruro ferroso formado. Previamente, este medio mol de cloro era desechado con el cloruro de hierro, es decir, cloruro -- férrico. Además, en esta escala de temperatura, el cloruro ferroso es particularmente estable bajo las condiciones existentes y no ocurre substancialmente cloración de cloruro ferroso a cloruro férrico.

Brevemente dicho, el método para realizar la invención puede describirse por referencia a una adaptación preferida del mismo, utilizando tetracloruro de titanio como agente enfriador. Se carga un material que contiene titanio, tal como ilmenita, en la parte superior de un clorador, construido de ladrillo refractario u otro material refractario resistente. Se alimenta el cloro por la parte inferior del clorador a través de una entrada. Los gases de cloración producidos a partir de la reacción del mineral y el cloro son primariamente tetracloruro de titanio, cloruro férrico y cloruro ferroso. Estos gases se hacen circular del clorador a un enfriador de tubos similar al que se provee en la patente de los Estados Unidos No--- 2,668,224. En una pata del enfriador de tubos se provee una boquilla de inyección para introducir el agente refrigerante, por ejemplo, tetracloruro de titanio, a dicho enfriador de tubos, a fin de realizar el paso esencial de ponerlo en contacto con y enfriar los gases de cloración calientes a 500º - 550ºC, dando como resultado la condensación de cloruro ferroso como un sólido. Los gases de cloración enfriados, que contienen cloruro férrico, tetracloruro de titanio y ahora, cloruro ferroso cristalino y sólido, dejan después el enfriador y pueden fluir a un separador de pol-



411834

1 vo o de tipo de ciclón, en donde pueden descargarse y se-  
pararse de los gases clorados el cloruro ferroso sólido  
y el polvo expulsado. Los gases clorados, substancialmen-  
te libres de cloruro ferroso, se hacen pasar del separador  
5 a una torre de enfriamiento, en donde se separa el cloruro  
férico de manera convencional, es decir, los gases se en-  
frían aún más por lo menos a 250 - 270°C, mediante una du-  
cha de un medio enfriador inerte, por ejemplo, tetracloru-  
ro de titanio líquido a un punto cercano a, pero mayor que  
10 el punto de rocío del último cloruro de metal volátil en  
los gases de cloración, es decir, tetracloruro de titanio,  
es decir, aproximadamente 65-100°C. Los gases se retienen  
en la torre de enfriamiento durante un período suficiente  
para la formación de cristales grandes a partir de cloru-  
ro férrico normalmente sólido, y usualmente tetracloruro  
15 de zirconio, y después floyen a un separador de ciclón en  
donde se separa el cloruro férrico y otros sólidos. Los  
gases de cloración, substancialmente libres de cloruros  
normalmente sólidos, se condensan y el tetracloruro de  
20 titanio se recupera y se almacena como un líquido. Después  
de la condensación de tetracloruro de titanio, se recircu-  
la del clorador parte de los gases residuales, por ejemplo  
cloro, monóxido de carbono y dióxido de carbono que pueden  
liberarse parcial o completamente de cloruros metálicos  
25 normalmente sólidos y normalmente líquidos. El agente en-  
friador, v.gr, tetracloruro de titanio líquido, se recircu-  
la parcialmente por medio de una bomba, de regreso al en-  
friador de canales o torre de enfriamiento. El exceso de  
cloro gaseoso y gases no condensables bajo las condiciones  
30 del sistema de lavado, es decir, ácido clorhídrico, fosge-



1

no, monóxido de carbono, dióxido de carbono, etc, pueden despues lavarse ulteriormente y recircularse al clorador para utilización.

5

Una modalidad alternativa de la invención, según se describió anteriormente, se refiere a separar cloruro ferroso en el mismo separador de ciclón o filtro a partir del cual se separa el cloruro férrico. Una vez que se forma el cloruro ferroso cristalino, seco, sólido, puede separarse también con cloruro férrico en una sola operación de la corriente gaseosa de tetracloruro de titanio. Esto se logra soplando meramente los cristales de cloruro ferroso formados en el enfriador de canales, a través del condensador de cloruro férrico y separando tanto el cloruro férrico como el cloruro ferroso de la corriente gaseosa de tetracloruro de titanio, mediante el mismo separador de ciclón.

10

15

20

25

30

La mezcla gaseosa que viene del clorador puede enfriarse por varios medios, por ejemplo se han encontrado adecuados agentes refrigerantes inertes ya sea en estado líquido o en estado de vapor. Por ejemplo, el enfriamiento puede lograrse poniendo en contacto los gases de cloración con un líquido enfriador o refrigerante inerte que se evapora por mezclado con los gases. Los cloruros metálicos líquidos son particularmente efectivos para regular la temperatura de la mezcla gaseosa, por ejemplo, tetracloruro de titanio, tetracloruro de silicio, tetracloruro de carbono y similares. Utilizando estos agentes enfriadores, se tiene la ventaja adicional de no introducir contaminantes en el sistema. Se establece que los vapores de los cloruros metálicos y tetracloruro de carbono pueden



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

ser utilizados para enfriar los gases que salen del clorador, pero sin embargo, se obtiene mayor eficiencia utilizando un cloruro metálico líquido, particularmente tetracloruro de titanio. El cloruro metálico líquido evaporable, v.gr, tetracloruro de titanio, absorbe por lo menos una parte del contenido de calor de los gases que se liberan a la temperatura de mezclado inicial de 550°C. Se pierde más calor por parte de los gases debido a la radiación en la unidad refrigerante. Sin embargo, al utilizar equipo mayor, la cantidad de líquido evaporable que enfría los gases, puede ajustarse de manera que absorba más del 50% y hasta tanto como 95% del contenido de calor de los gases, necesario para obtener temperaturas dentro de la escala de 500° a 550°C. La cantidad precisa de tetracloruro de titanio líquido u otro medio enfriador oxidante necesario para reducir la temperatura de la mezcla gaseosa que viene del horno de cloración a aproximadamente 500-550°C, variará. La cantidad real requerida para cualquier sistema condensador particular debe determinarse sobre la base de ciertas variables, es decir, deben considerarse la temperatura de la mezcla gaseosa que se está introduciendo en el condensador y que se va a enfriar, la temperatura del agente enfriador, el diseño y grado de aislamiento del aparato condensador y la cantidad de enfriamiento externo, si es que hay alguna, aplicado al aparato. La cantidad de agente enfriador puede estimarse teniendo en cuenta el calor latente de vaporización que es liberado por la condensación del cloruro ferroso y aquel que es absorbido por la vaporización del agente enfriador. En cualquier caso, la cantidad de agente enfriador añadida se regula de manera



1

que los gases de cloración se enfríen rápidamente a temperaturas dentro del intervalo de 500° a 550°C, haciendo así que el cloruro ferroso normalmente sólido se transforme en una nieve en la corriente gaseosa de tal manera que puede separarse fácilmente de dicha corriente gaseosa que contiene tetracloruro de titanio y otros vapores asociados normalmente con esta reacción.

5

10

15

20

25

30

La separación del cloruro ferroso cristalino y seco de la corriente gaseosa de cloración, puede lograrse por varias técnicas conocidas para separar sólidos de gases. Por ejemplo, un medio preferido consiste en hacer pasar la mezcla gaseosa y el cloruro ferroso a través de un dispositivo separador de ciclón, que se mantiene también a 500°-550°C. El cloruro ferroso cristalino, seco, sólido se separa del fondo del recipiente y los gases esencialmente libres de cloruro ferroso salen por la parte superior del recipiente. Los gases que salen del separador se procesan ulteriormente haciéndolos pasar a una torre de enfriamiento, en donde los gases se enfrían al punto de rocío del tetracloruro de titanio, causando la precipitación del cloruro férrico residual. Estos gases se liberan después del cloruro férrico residual haciéndolos pasar a través de otro separador de ciclón o dispositivo filtrante. El tetracloruro de titanio normalmente líquido, de bajo punto de ebullición, y otros gases condensables se hacen pasar a un condensador y se recuperan. Los condensados se mantienen en un recipiente, ya sea para utilizarlos como tales, para recircularlos en el procedimiento o para purificarlos ulteriormente por procedimientos de destilación.



1

Para una comprensión adicional de la invención, se presenta el ejemplo siguiente como ilustrativo del procedimiento, y no debe considerarse como limitativo de los principios fundamentales de la invención.

5

10

15

20

25

30

Se cloró en un horno a aproximadamente 900°C, una mezcla de mineral de ilmenita conteniendo 63% de  $TiO_2$ , 2.8% de  $FeO$ , 25% de  $Fe_2O_3$ , 1% de  $Al_2O_3$ , y trazas de otros óxidos metálicos tales como  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Cr_2O_3$  etc, y coque de petróleo. Se admitió al horno gas con un contenido de aproximadamente 85% de cloro a temperatura ambiente, dando como resultado un gas de salida del horno con una composición en porcentaje substancialmente igual a la mostrada más adelante en la Tabla 1. La cantidad de tetracloruro de titanio y cloruro férrico producida cada hora fué de aproximadamente 1050 partes, conteniendo aproximadamente 160 partes de una mezcla de cloruro férrico y cloruro ferroso. El gas que dejó el horno de cloración a aproximadamente 900°C, se transportó después a la entrada de un enfriador de canales y se enfrió a 550°C en aproximadamente 10 segundos, por inyección de tetracloruro de titanio a 25°C. El aparato enfriador constaba de 6 trozos de tubo de acero, cada uno de un diámetro de 76.2 cm y de una longitud de 15.24 m, dispuestos en forma de tubos verticales y conectados adecuadamente mediante un codo de retorno. Se aplicó enfriamiento por agua como película externa en cascada, continua, sobre las superficies exteriores de los tubos. La temperatura del agua en el punto de aplicación fué de aproximadamente 20°C, y después de ponerse en contacto con la superficie de enfriamiento y salir de la misma, su temperatura fué sólo ligeramente mayor. Durante las etapas ini-



1 ciales de la operación de enfriamiento, se condensó un depó-  
sito de cloruro férrico-cloruro ferroso a partir de los ga-  
ses calientes, sobre las superficies metálicas internas del  
aparato de enfriamiento, reteniéndose sobre las mismas en  
5 forma de una capa que se acumuló hasta un espesor de apro-  
ximadamente 6.35 a 12.7 mm en el extremo caliente o de en-  
trada del conducto de enfriamiento, y a un espesor de apro-  
ximadamente 2.54 a 3.17 cm en su extremo de salida. A medi-  
da que la operación de enfriamiento prosiguió, la tempera-  
10 tura de salida del gas del enfriador de canales alcanzó apró-  
ximadamente 535°C. En este punto se equilibró la inyección  
de tetracloruro de titanio para mantener  $535 \pm 5^\circ\text{C}$  durante  
la operación total. El espesor del casco interno de cloruro  
férrico-ferroso a esta temperatura empezó a disminuir hasta  
15 que alcanzó un casco de equilibrio de aproximadamente 12.7  
a 19.05 mm, y permaneció aproximadamente en este espesor  
durante la operación total. Se inyectaron aproximadamente  
28 kg de  $\text{TiCl}_4$  frío por cada 100 kg de gases de cloración  
calientes en los tubos, en la segunda pata, después de que  
20 se habían alcanzado las condiciones de equilibrio. Los ga-  
ses de cloración, consistentes en aproximadamente 30-35%  
en volumen de tetracloruro de titanio, 15-20% de monóxido  
de carbono, 25-30% de dióxido de carbono, 5% de HCl, y -  
10-15% de cloruro férrico-ferroso y otros cloruros, se li-  
beró del polvo de coque arrastrado, del material no clorado  
25 y del cloruro ferroso, haciendo pasar los gases de clora-  
ción a través de un separador de ciclón para polvo mante-  
nido a una temperatura superficial de 500-550°C. Se sepa-  
ran aproximadamente 10 partes de cloruro ferroso por cada  
30 60 partes de tetracloruro de titanio que pasan a través



1 del separador. Los gases de cloración libres de polvo y  
 5 cloruro ferroso pasan después a través de un conducto a  
 una torre de enfriamiento. Se rociaron aproximadamente 610  
 partes de tetracloruro de titanio líquido, frío, recircula-  
 do, al condensador por cada 130 partes de gases de clora-  
 ción calientes, para disminuir la temperatura del gas de  
 10 cloración a aproximadamente 180-200°C. Los gases se expul-  
 san después a un separador de ciclón para separar el cloru-  
 ro férrico, y se retienen durante aproximadamente 15 segun-  
 dos en el separador de ciclón, de modo que se formen cris-  
 tales grandes del cloruro férrico y tetracloruro de zirco-  
 nio. Los gases libres de polvo se condensan después y se  
 recoge tetracloruro de titanio líquido a aproximadamente  
 15 25°C. Aproximadamente por cada parte de tetracloruro de  
 titanio condensada a 25°C, se recircularon tres cuartas  
 partes con fines de enfriamiento.

CUADRO I  
COMPOSICION.

	<u>Corriente de salida</u> <u>de la cloración</u>	<u>Salida del</u> <u>clorador:</u> <u>(% en peso)</u>	<u>FeCl<sub>2</sub> que sale del</u> <u>Separador</u> <u>(% en peso)</u>
20	TiCl <sub>4</sub>	59.0	89.9
	FeCl <sub>3</sub>	4.7	3.3
	Fe Cl <sub>2</sub>	10.0	0.2
	Cl <sub>2</sub>	0.1	0.1
25	HCl	2.3	0.9
	CO <sub>2</sub>	11.7	3.2
	Co	4.9	1.3

30



	<u>Corriente de salida de la cloración</u>	<u>Salida del clorador</u> (% en peso)	<u>FeCl<sub>2</sub> que sale del Separador</u> (% en peso)
1	N <sub>2</sub>	2.0	0.8
	Cloruros variados	1.9	0.1
5	Sólidos arrastrados	3.4	0.2

Aunque el ejemplo muestra el empleo de ilmenita clorada, se establece que la invención no está limitada a los gases de cloración que se producen a partir de la ilmenita en la preparación de tetracloruro de titanio. La invención se aplica a cualquier tetracloruro de titanio gaseoso que contenga cloruro ferroso y férrico. Dichos gases resultan de la cloración de ilmenita, rutilo, ilmenita beneficiada, escorias que contienen dióxido de titanio y -- otros materiales ferrotitaníferos.

Esta invención no es función del procedimiento de cloración utilizado o del material ferrotitanífero particular utilizado, ni está limitada a los mismos. Sin embargo, se establece que hasta ahora, en la recuperación del tetracloruro de titanio a partir de un mineral, todo esfuerzo fué hecho para evitar la formación de cloruro ferroso. Se han tomado los extremos para asegurar la estabilización de cloruro férrico en la corriente gaseosa de cloración, debido al hecho de que el cloruro férrico al estado de vapor es más fácil de manejar. Algunas ventajas particulares realizadas por la práctica de la presente invención son: (1) la concentración del cloro, (2) la conservación de la superficie de enfriamiento necesaria, debido a la capa interna más delgada de cloruros de hierro que se deposita, (3) la disminución de equipo y esfuerzos necesarios para separar el hierro del tetracloruro de titanio corriente abajo

20 FEB



411834

1

del separador de ciclón, y (4) la simplificación global del equipo de cloración en caliente.

5

Aunque la presente invención se ha descrito haciendo referencia particular al tratamiento de vapor y gases que contienen tetracloruro de titanio, y algunos otros cloruros normalmente líquidos y gaseosos, no se limita al mismo. La invención puede aplicarse al tratamiento de vapores que contienen varios otros cloruros tales como los producidos por cloración de materiales ferro-oxidicos a alta temperatura, en presencia de un agente reductor, los principios generales de la invención son especialmente aplicables a la separación de cloruro ferroso a partir de cloruros metálicos normalmente líquidos, tales como cloruros de estaño y sílice.

10

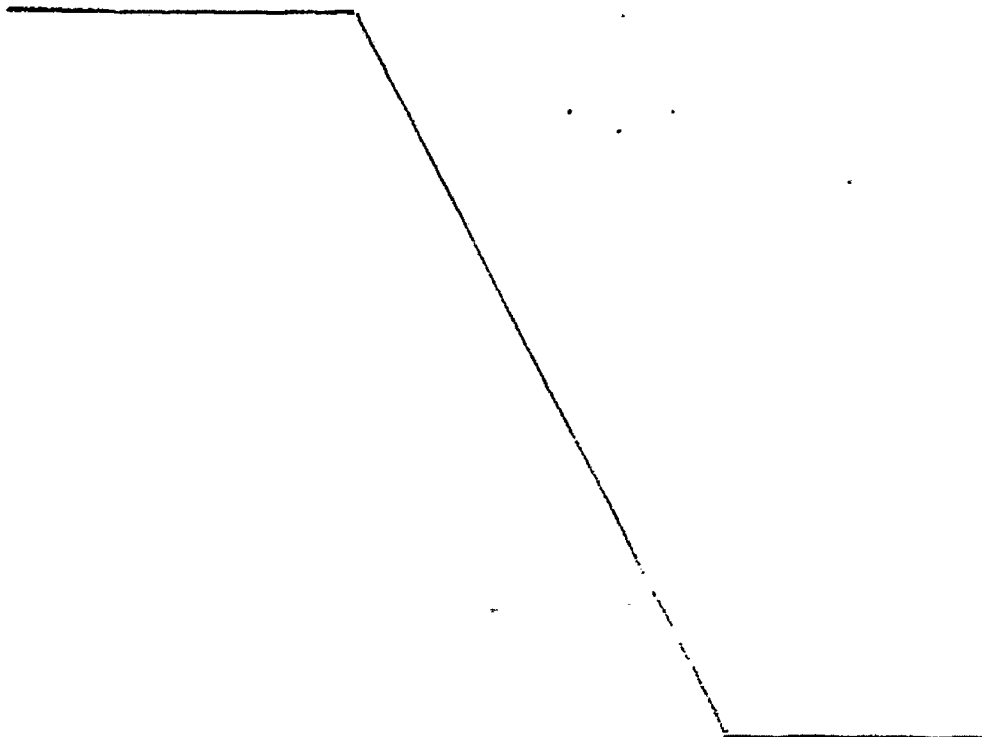
15

En resumen la presente Patente de Introducción que se solicita deberá recaer sobre las siguientes:

20

25

30



41183427



REIVINDICACIONES

1  
5  
10  
1. Un método de preparación de tetracloruro de titanio sustancialmente exento de cloruro ferroso, que consiste en clorar un material ferrotitánifero en presencia de un agente reductor, formando con ello una mezcla gaseosa a unos 900°C que contiene tetracloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico, enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura comprendida entre 500 y 550°C para formar cloruro ferroso cristalino seco y estable, separar el cloruro ferroso cristalino del tetracloruro de titanio gaseoso y recuperar el tetracloruro de titanio.

2. Un método según la reivindicación 1, en el que la mezcla se enfría a una temperatura de 530 a 540°C.

15  
20  
3. Un método según la reivindicación 1, que consiste en clorar un material ferrotitánifero en presencia de un agente reductor, formando con ello una mezcla gaseosa a unos 900°C que contiene tetracloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico, enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura comprendida entre 500 y 550°C con un agente refrigerante inerte para formar cloruro ferroso cristalino, seco y estable, separar el cloruro ferroso cristalino del tetracloruro de titanio gaseoso y recuperar el tetracloruro de titanio.

25  
30  
4. Un método según la reivindicación 3, que consiste en clorar un material ferrotitánifero en presencia de un agente reductor, formando con ello una mezcla gaseosa a unos 900°C que contiene cloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico, enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura comprendida entre 500 y 550°C con un cloruro líquido con objeto de formar cloruro ferroso cristalino, seco y estable,

411834

27



1  
5  
10  
15  
20  
25  
30

separar el cloruro ferroso cristalino seco del tetracloruro de titanio gaseoso y recuperar el tetracloruro de titanio.

5. Un método según la reivindicación 3, que consiste en clorar un material ferrotitanífero en presencia de un agente reductor, formando con ello una mezcla gaseosa a unos 900°C que contiene tetracloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico, enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura comprendida entre 500 y 550°C con tetracloruro de titanio con objeto de formar cloruro ferroso cristalino, seco y estable, separar el cloruro ferroso cristalino seco del tetracloruro de titanio y recuperar el tetracloruro de titanio.

6. Un procedimiento según la reivindicación 5, en el que el agente refrigerante es tetracloruro de titanio líquido.

7. Un método según la reivindicación 5, que consiste en clorar un material ferrotitanífero en presencia de un agente reductor, formando con ello una mezcla gaseosa a unos 900°C que contiene tetracloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico, enfriar la mezcla gaseosa a una temperatura comprendida entre 500 y 550°C con tetracloruro de titanio líquido suficiente para absorber mas del 50% del contenido calorífico de dicha mezcla gaseosa y formar cloruro ferroso cristalino, seco y estable, pasar la mezcla resultante por un separador y separar el cloruro ferroso cristalino sólido de la misma y condensar y recuperar el tetracloruro de titanio.

8. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de introducción que se solicita por:  
UN METODO DE PREPARACION DE TETRACLORURO DE TITANIO.

*M* \_\_\_\_\_

-17-  
411834



27 JUN 1973

1  
Todo conforme queda descrito en la presente memoria  
descriptiva que consta de dieciocho páginas mecanografía-  
das.

Madrid, 20 de Febrero de 1.973

5  
BERNARDO UNGRIA.

P.P.

10

15

20

25

30