



1973

411835

Int. Cl.: G 01 G

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de un_a

PATENTE DE INTRODUCCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON/DELAWARE 19898/USA.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION

DE VANADIO DEL $TiCl_4$ CRUDO

Prioridad: Patente n.º del

P.P.



411835

1 Esta invención se refiere a la producción de tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) y más particularmente a los métodos novedosos para obtener dicho producto en un estado altamente purificado.

5 El tetracloruro de titanio es un producto químico intermediario clave e importante que es útil en la preparación de titanio metálico y compuestos de titanio, incluidos el dióxido de titanio y productos químicos de titanio orgánico especiales. En dicha preparación, especialmente la producción del TiO_2 pigmentario es esencial que
10 la materia prima $TiCl_4$ esté exenta de impurezas.

15 El compuesto según se prepara clorando los materiales que llevan titanio naturales, tal como los minerales de ilmenita y rutilo, o la escoria de desperdicio de los procesos de recuperación de hierro de la ilmenita, contiene una amplia variedad de otros cloruros, predominantemente de hierro, aluminio, vanadio y silicio. El mineral de rutilo, por ejemplo contiene de 90 a 96 por ciento de dióxido de titanio; de 1 por ciento a varios porcentajes de cada uno de los óxidos de hierro, zirconio, aluminio y silicio;
20 y cantidades pequeñas de óxidos de cromo, magnesio, manganeso, vanadio, niobio y otros. El mineral de ilmenita contiene menos titanio y más hierro. En el proceso de cloración usual, el mineral finamente molido se mezcla con un agente reductor carbonoso pulverizado tal como coque, y luego se
25 clora ya sea en un lecho fluidificado o en un lecho fijo de briquetas prensadas, a unas temperaturas entre $500^{\circ}C$ y $1400^{\circ}C$., y de preferencia en la región de $800^{\circ}C$. a $1000^{\circ}C$.

30 los gases calientes producidos en la cloración, que consisten en mezclas de $TiCl_4$ con cloruros de los meta-

411835-8



1
5
10
15
20
25
30

les anteriormente mencionados, pueden ser enfriados y purificados mediante métodos conocidos para eliminar los cloruros de hierro, el cloruro de aluminio y otros cloruros de punto de ebullición elevado. Los métodos apropiados comprenden los descritos en las Patentes de los Estados Unidos Números 2,668,424; 2,675,890; 2,675,891; y 2,675,889. Una vez que los gases de cloración calientes se han enfriado hasta una temperatura justamente por encima del punto de rocío del cloruro férrico, es necesario llevar a cabo un enfriamiento adicional de manera tal que el cloruro férrico condensado no se deposita sobre las superficies del equipo de transmisión de calor y las ensucie. Una técnica particularmente útil para lograr esto consiste en condensar por rociamiento el cloruro férrico de dichos gases, usando la vaporización de $TiCl_4$ líquido para enfriar los gases de cloración calientes según se ha dado a conocer, por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos Número 2.446,181. Después de que se eliminan los cloruros sólidos de alto punto de ebullición, la condensación del $TiCl_4$ puede efectuarse en condensadores convencionales. Sin embargo, el $TiCl_4$ líquido crudo obtenido debe someterse a purificación adicional para eliminar los cloruros de alto punto de ebullición residuales objetables y los cloruros de punto de ebullición bajo de vanadio, silicio, estaños, arsénico, azufre y otros elementos. El vanadio, en particular, es perjudicial para la fabricación del pigmento de TiO_2 y debe eliminarse puesto que está normalmente presente hasta un grado de 200 a 4,000 partes por millón. El $TiCl_4$ que se usa para la producción del pigmento de TiO_2 debe contener menos de 10 partes por millón de vanadio, y de preferencia menos de 5 partes por

411835³



1 millón.

La destilación constituye la técnica preferida de purificar el $TiCl_4$ puesto que hierve a una temperatura de $137^{\circ}C$ a la presión atmosférica y no es corrosivo para los metales ordinarios. La mayoría de las impurezas contaminantes, tales como los cloruros de hierro y el oxiclورو de aluminio, tienen puntos de ebullición mucho más elevados que el $TiCl_4$ mientras que las otras impurezas, tales como el tetracloruro de silicio tienen puntos de ebullición mucho más bajos. La separación de estas impurezas por destilación es usualmente relativamente fácil y directa. El vanadio, por otra parte, está normalmente presente como $VOCl_3$ o VCl_4 los cuales ambos hierven aproximadamente a la misma temperatura que el $TiCl_4$. La separación de estos compuestos del $TiCl_4$ mediante destilación es muy difícil y costosa. Para obtener una separación más fácil y más económica de la impureza del vanadio, se efectúa una conversión de dicha impureza en una forma menos volátil o no volátil a la temperatura de ebullición del $TiCl_4$. Esto se consigue mediante agentes de tratamiento orgánicos que reaccionan con el $VOCl_3$ o VCl_4 por reacciones de sustitución y forman los derivados de vanadio no volátiles deseados. Los materiales orgánicos empleados para dicho fin incluyen aceites y ceras animales y vegetales, y sus derivados hidrolizados y saponificados tales como los ácidos grasos, alcoholes grasos y jabones; fracciones de petróleo tales como el aceite lubricante, el aceite mineral y fracciones residuales pesadas, tales como el aceite Bunker "C"; materiales manufacturados predominantemente hidrocarbonados tales como el tall-oil; y plímeros predominantemente hidrocarbonados tales como



1 X

5

10

15

20

25

30

tales como polietileno y polipropileno. El reactivo o mezcla orgánico usualmente se incorpora al $TiCl_4$ crudo y la solución se añade al vaporizador del intercambiador de calor para destilación de conformidad, por ejemplo, con las enseñanzas de las Patentes de los Estados Unidos Números 2,230,538; 2,370,525; 2,412,349; 2,543,591; 2,592,021; -- 2,754,256; 2,920,016; 3,102,785; y 2,979,131.

Indeseablemente, los derivados de vanadio no volátiles formados a partir de dicha adición del agente de tratamiento orgánico reaccionan entre sí, ocasionando dichas reacciones secundarias la formación de materiales poliméricos objetables que se depositan como incrustación de polímero aislante sobre las superficies internas del equipo de destilación. A medida que los intercambiadores de calor que se usan para calentar la mezcla del $TiCl_4$ orgánico crudo a las temperaturas de destilación se ensucian con el revestimiento polimérico, se aumenta la resistencia a la transmisión del calor requiriendo una elevación de temperatura periódica o continua de la fuente de calor externa a fin de mantener un régimen de transmisión de calor constante. Además, estos materiales poliméricos restringen el flujo en las líneas de tratamiento, ocasionan la solidificación de cantidades voluminosas del material de tratamiento hasta formar un gel rígido y necesitan paralizaciones periódicas para la limpieza del equipo.

Entre los objetos de esta invención está el vencer las desventajas anteriores y otras desventajas que caracterizan a los métodos para eliminar las impurezas de vanadio del tetracloruro de titanio y proporcionar procedimientos efectivos novedosos para lograr estos objetos. Un objeto



1
5
10
15
20
25
30

específico es remediar los efectos indeseables que se encuentran como resultado de las reacciones secundarias en los sistemas de purificación de $TiCl_4$ usando materiales orgánicos para hacer no volátiles los compuestos de vanadio, y obtener la purificación de $TiCl_4$ mediante destilación en dichos sistemas sin encontrar el ensuciamiento objetable de las superficies de transmisión de calor del equipo, la restricción de flujo en las líneas de tratamiento o la paralización periódica para limpieza. Un objeto específico es proporcionar técnicas novedosas para mantener la superficie de intercambio de calor del equipo de destilación en contacto con las suspensiones del $TiCl_4$ orgánico exenta de acumulación de polímero a fin de impedir la formación de incrustaciones de polímero aislante objetable sobre las superficies de transmisión de calor de dicho equipo. Otros objetos y ventajas de la invención se harán evidentes en la descripción que sigue.

Estos y otros objetos pueden lograrse en esta invención que comprende el descubrimiento de que pueden vencerse las desventajas molestas y los efectos secundarios costosos que surgen del uso de un reactivo orgánico para eliminar el vanadio del $TiCl_4$ tratando térmicamente el $TiCl_4$ que contiene el reactivo orgánico impuro, antes de la destilación bajo temperaturas controladas que varían de $90^{\circ}C$ a $150^{\circ}C$. a través de períodos de tiempo de 0,01 segundos, a 2 horas, después someter la suspensión pretratada a un tratamiento de destilación haciendo pasar continuamente dicha suspensión, a velocidades que varían entre 0,015 y 15,24 metros por segundo, sobre las superficies de transmisión de calor del recipiente de destilación,

411835



R. 1973

1 reduciendo la presión del sistema y recuperando el produc-
to de vapor de $TiCl_4$ purificado resultante.

5 En una modalidad más específica y preferida, la
invención comprende, antes de destilar una mezcla en sus-
pensión de jabón y $TiCl_4$ contaminado con vanadio, efectuar
la recuperación de $TiCl_4$ en estado purificado, pre-tratar
dicha suspensión a unas temperaturas que varían de 90°C a
150°C. durante un período de 0,01 segundos a 2 horas, someter
10 la suspensión pre-tratada resultante a destilación en pre-
sencia hasta de 1 por ciento en peso de un agente de nu-
cleación de alta superficie por unidad de peso tal como car-
bón activado y mientras se hace pasar la suspensión a velo-
cidades entre 0,015 y 15,24 metros por segundo a través de
la superficie de transmisión de calor, continuar dicha des-
15 tilación hasta que el 95 por ciento del $TiCl_4$ alimentado
al proceso se vaporiza y condensar y recuperar el $TiCl_4$ pu-
rificado y vaporizado en dicha destilación.

20 Al aplicar útilmente la invención, cualquier
combinación de equipo apropiado del tipo convencional pue-
de emplearse. Uno de dichos sistemas útiles comprende un
tanque de disolución o cualquier otra vasija de contacto
de sólidos y líquido deseada que, de preferencia, esté equi-
pada con un agitador o revolvedor; un dispositivo de pre-
tratamiento que puede consistir en un tanque, una columna
25 del tipo de platos u otra forma deseada del medio de con-
tacto de vapor en donde pueda efectuarse el calentamiento
de una mezcla en suspensión hasta la temperatura específi-
cada deseada; una caldera de vapor o una caldera calenta-
da apropiadamente de otra manera o medio de vaporización,
30 particularmente un rehervidor de circulación forzada con



1 resistencia máxima al ensuciamiento y que se pueda fácil-
mente limpiar de manera mecánica; y un medio de condensa-
dor apropiado adaptado para enfriamiento con agua u otro
5 enfriamiento o refrigeración externo para efectuar la con-
densación de $TiCl_4$ vaporizado procedente de la destilación
y la recuperación del producto de $TiCl_4$ y líquido purifica-
do. Las corrientes de proceso en este sistema pueden pasar
de vasija en vasija mediante flujo de gravedad, si se de-
sea, pero de preferencia un medio de bombeo apropiado se
10 asocia con el mismo para proporcionar y mantener un régi-
men de flujo controlado, particularmente a través de la
caldera o rehervidor sobre la mezcla de la pasta de $TiCl_4$
que se está tratando.

15 Al adaptar la invención a un sistema tal como
el que se describe, un agente de separación de vanadio or-
gánico apropiado en una cantidad suficiente para reaccio-
nar completamente en presencia de un gran exceso de $TiCl_4$
con la impureza de vanadio indeseada tal como $VOCl_3$ o VCl_4
presente, se coloca en contacto con el $TiCl_4$ líquido cru-
20 do en el tanque de disolución. De preferencia la concentra-
ción del reactivo orgánico que se emplea varía de 0,05 a
5 por ciento en peso y dicho reactivo consiste en un pro-
ducto jabonoso del tipo que se forma mediante la saponifi-
cación o la neutralización de grasas, aceites, ceras, colo-
fonias o sus ácidos, con una base orgánica o inorgánica. El
25 jabón de lavar común, la sal sódica de los triglicéridos
de ácido graso que se producen de manera natural, hidroli-
zados, es especialmente útil así como las sales de metal
alcalino o un ácido graso tal como ácidos esteárico, oleico
y palmítico, v.gr., estearato sódico, oleato potásico, pal-
30



1

5

10

15

20

25

30

mitato sódico. La adición de jabón se efectúa como polvo seco para estimular la facilidad de manejo. Alternativamente, pueden emplearse polímeros tales como polietileno y varios aceites vegetales y minerales tales como el de semilla de algodón o el tall oil, el aceite lubricante y el aceite Bunker "C". Después de dicha mezcla, la suspensión resultante del $TiCl_4$ crudo y el compuesto de vanadio orgánico no volátil formado, antes de la destilación, se pre-trata calentando a temperaturas entre $90^{\circ}C.$ y $150^{\circ}C.$ durante un período de 0,01 segundos a 2 horas en el dispositivo de pretratamiento. Después se alimenta a la caldera o al vaporizador en donde se lleva a cabo la destilación del $TiCl_4$ mediante contacto directo con las superficies de transmisión de calor de la caldera y sin ensuciar el equipo de destilación haciendo pasar continuamente la suspensión a través de dichas superficies a velocidades de 0,015 a 15,24 metros por segundo. La operación de destilación se continúa hasta que se haya efectuado una vaporización de aproximadamente 95 por ciento del $TiCl_4$ alimentado a la caldera. El vapor de $TiCl_4$ vaporizado en la caldera se alimenta al condensador donde se licúa como $TiCl_4$ puro y se envía a almacenamiento o parte del mismo puede ser reciclada de nuevo hacia la caldera como reflujo, si se desea para re-utilizarla. El gas presente en el crudo original o que se forma como resultado de las reacciones que se efectúan en el sistema se envía hacia una forma convencional apropiada de sistema de ventilación. El $TiCl_4$ que queda en la caldera se emplea para formar una suspensión del material orgánico residual permitiendo que se bombee hasta el sistema de recuperación de $TiCl_4$ asociado, de donde el $TiCl_4$ se recupera y se hace regresar



1 al proceso de purificación y los compuestos de vanadio, pueden recuperarse, si se desea, como sólidos secos, suspensiones acuosas, soluciones concentradas en $TiCl_4$ o como combinaciones de estas formas.

5 La invención de esta manera proporciona un sistema de purificación altamente útil, novedoso y completo para reducir el costo de eliminar del $TiCl_4$ los compuestos de vanadio objetables tales como $VOCl_3$ y $VOCl_4$ y todas las impurezas de alto punto de ebullición. Esto puede lograrse
10 fácil y económicamente por medio de la presente mediante el uso de agentes de tratamiento orgánicos relativamente baratos y sin el ensuciamiento objetable de las superficies de transmisión de calor del aparato de destilación y sin las obturaciones de la línea ni del recipiente que se habían
15 encontrado en destilaciones anteriores de este tipo y que han hecho que el equipo de destilación empleado en el tratamiento de mezclas de $TiCl_4$ orgánico sea inoperante. Además, la invención proporciona un método efectivo para separar el agente de tratamiento orgánico usado del lodo residual de destilación para permitir que el $TiCl_4$ se recicle
20 al proceso y recuperar los compuestos de vanadio, si se desea.

25 Para una comprensión más clara de la invención se proporcionan los siguientes ejemplos específicos. Estos son únicamente ilustrativos de la invención y no deben interpretarse como limitando sus principios básicos y su alcance.

EJEMPLO I.

Se llevó a cabo una serie de experimentos de calentamiento, mostrados en la Tabla I a continuación, para



1 demostrar la eficacia de calentar varios agentes de trata-
miento orgánicos con $TiCl_4$ líquido crudo, contaminado con
vanadio, antes de exponerlo a una superficie de transmisión
de calor. En un recipiente agitado de 7,57 litros purgado
5 con argón, que contenía 3,785 litros de $TiCl_4$ crudo, con
análisis de 2,000 partes por millón de vanadio y 5,000 par-
tes por millón de cloruros naturales, se calentó por medio
de dos calentadores de inmersión eléctricos galvanizados
con níquel, que medían aproximadamente 2,54 centímetros de
10 ancho, 12,70 centímetros de largo y 3,18 milímetros de grue-
so, con una temperatura media de la superficie de aproxima-
damente 150°C. Los varios agentes orgánicos mencionados en
la Tabla se dispersaron en el $TiCl_4$ calentado a una concen-
tración de 0,272 kilogramos de agente por 45,4 kilogramos
15 de $TiCl_4$, usando una agitación suave de un agitador del ti-
po de hélice de 2,54 centímetros. Se colocó un calentador
de inmersión en el líquido al tiempo del mezclado y se co-
locaron calentadores adicionales en el líquido subsecuente-
mente y se establecieron las temperaturas que se dan a co-
20 nocer en la Tabla. Al final de cada prueba, se retiraron
todos los calentadores de inmersión, se lavaron con HCl,
diluído, se secaron y pesaron para determinar el grado de
acumulación del polímero sobre la superficie caliente de
cada calentador. Los resultados obtenidos se muestran en
25 la Tabla I que se da a continuación:

411835-3



TABLA I.

Peso Aumentado Mediante Calentador de Inmersión

Reactivos Orgánicos Temp. de $TiCl_4$ durante la adición

#1 #2 #3 #4

A= Tiempo sumergido (min después del comienzo)

B= Temp de inmersión, ° C.

C= Peso aumentado al Final de la Prueba (Gramos)

Estearato Sodico	25°C.	A 0	2	4	6
		B 25	40	60	92
		C 2	1,8	1	0,2
Estearato Sódico	95°C	A 0	2	4	6
		B 95	100	125	135
		C 0,2	0,01	0,01	0,01
Acido Oleico	50°C	A 0	2	4	10
		B 50	60	90	136
		C 1,2	1,1	0,05	0,01
Acido Oleico	120°C	A 0	2	4	10
		B 120	125	135	136
		C 0,01	0,01	0,01	0,01
Acido Linoleico	100°C	A 0	2	4	10
		B 100	110	120	136
		C 0,02	0,01	0,01	0,01
Xantato Sódico	110°C	A 0	4	10	15
		B 110	121	136	136
		C 1.1	0.09	0.03	0.01
Jabón de Lavar	85°C	A 0	3	6	9
		B 85	90	105	136
		C 1.09	0.03	0.01	0.01
Polietileno de Alta Densidad	90°C	A 0	3	6	9
		B 90	97	110	134
		C 0.1	0.02	0.01	0.01
Colofonia	110°C	A 0	5	10	15
		B 110	125	136	136
		C 2.1	1.5	1.0	0.03
Alquitrán de Petróleo	120°C	A 5	10	15	20
		B 130	136	136	136
		C 112	0.2	0.01	0.01

EJEMPLO II

Este ejemplo implica la purificación de $TiCl_4$ crudo que contiene 400 partes por millón de $VOCl_3$ y VCl_4

411835 3 MAR 1957



1 como vanadio, que se obtiene de la cloración del mineral
de ilmenita de manera convencional. El sistema de purifi-
cación comprende, en combinación, un aparato tal como el
5 que se ha descrito en lo que antecede que consiste en un
tanque de disolución agitado, un dispositivo de pre-trata-
miento, una caldera y un condensador. 0,12 partes en peso
de jabón de lavar común de clase comercial que se añade
como polvo seco, se disuelven a la temperatura ambiente
10 en 100 partes en peso de $TiCl_4$ crudo en el tanque de diso-
lución, con agitación moderada. La mezcla resultante luego
se carga desde el tanque de disolución en el dispositivo
de pre-tratamiento para calentarla hasta una temperatura de
130°C y mantenerla dentro del mismo a dicha temperatura, du-
rante un período de 10 minutos sin que ocurra vaporización
15 de $TiCl_4$. La mezcla en suspensión resultante de dicho pre-
tratamiento luego se alimenta al vaporizador en donde se
efectúa la destilación del $TiCl_4$ por medio de serpentines
de calentamiento a vapor que se mantienen a una temperatu-
ra de 180°C. El proceso de destilación se continua hasta
20 que se haya vaporizado el 75 por ciento del $TiCl_4$ cargado
al sistema. Los vapores desprendidos de esta manera en la
destilación se hacen pasar al condensador enfriado con agua
de cuyo condensador se recupera el $TiCl_4$ líquido puro exen-
to de la impureza de vanadio. Puede mantenerse el régimen
25 de producción deseado durante un funcionamiento de 1200 ho-
ras.

30 En una operación comparable pero en donde no
se efectuó el pre-tratamiento bajo condiciones de tempera-
tura controladas, del $TiCl_4$ crudo tratado con jabón, el
régimen de producción deseado únicamente puede lograrse en

411835



1 un funcionamiento de aproximadamente 12 horas. Luego es necesario paralizar el proceso y quitar mecánicamente las incrustaciones de polímero de los serpentines de vapor.

EJEMPLO III

5 Para determinar la eficacia del pretratamiento y de la adición de un absorbente de nucleación de superficie específica elevada, a fin de reducir adicionalmente la velocidad de ensuciamiento de la superficie caliente de transmisión de calor se efectuaron las pruebas A y B

10 que se describen a continuación. El equipo empleado en estas pruebas consistía en un vaporizador de circulación natural a escala de banco, con una capacidad de trabajo de 500 mililitros de $TiCl_4$ a la temperatura ambiente, y se calentó mediante un tubo de níquel de un diámetro externo

15 de 19,05 milímetros 14BWG (Calibre de Alambre Británico), de 30.48 centímetros de largo, rodeado por una camisa de vapor con presión ajustable hasta de aproximadamente -- 11,560 kilogramos por centímetro cuadrado manométricos. Se midieron las presiones de vapor y de $TiCl_4$, y el régimen

20 de ebullición y de flujo inferior de $TiCl_4$. De los datos obtenidos se calculó un coeficiente total de transmisión de calor. La comparación de un coeficiente total de transmisión de calor con el obtenido al mismo régimen de ebullición cuando la pared del tubo se sabía que estaba limpia

25 permitió el cálculo del coeficiente de incrustación. Prueba A: 55 gramos de escamas de jabón White Cap (un jabón de sebo sódico comercial) se disolvieron en 400 mililitros (692 gramos) de $TiCl_4$ puro a la temperatura ambiente, y luego se sometieron a reflujo durante 5 minutos a la presión atmosférica. El concentrado de jabón pre-tratado se

30

411835



1

añadió a 53,57 kilogramos de $TiCl_4$ crudo que contenía 400 partes por millón de vanadio como impureza y luego se alimentó al vaporizador de circulación natural a escala de banco. Las relaciones en peso de ebullición flujo inferior menores de 2,0 permitieron el funcionamiento del vaporizador a un coeficiente de incrustación constante dentro de la escala de 90,8 kilogramos unidades centígrado por hora por 929 centímetros cuadrados por grado centígrado.

5

10

Prueba B: 55 gramos de escamas de jabón White Cap se disolvieron en 400 mililitros (692 gramos) de $TiCl_4$ puro a la temperatura ambiente conteniendo 55 gramos de carbón activado Darco pulverizado y luego se sometieron a reflujo durante 5 minutos a presión atmosférica. El concentrado de jabón pre-tratado a suspensión de adsorbente se añadió a 36,32 kilogramos de $TiCl_4$ crudo que contenían 400 partes por millón de vanadio y luego se alimentaron al vaporizador de circulación natural a escala de banco. Las relaciones en peso de la ebullición/ flujo inferior menores de 2,0 permitieron el funcionamiento del vaporizador a un coeficiente de incrustación constante dentro de la escala de 400.

15

20

25

En pruebas comparables a las pruebas A y B anteriores pero en donde no se efectuó el pre-tratamiento descrito, el coeficiente de incrustación disminuyó hasta un valor inferior a 50 en menos de 30 minutos después del comienzo de las pruebas, haciendo el proceso inoperante.

EJEMPLO IV

30

Este ejemplo demuestra que con una concentración de jabón inferior a 0,03 por ciento en peso en $TiCl_4$ impuro crudo, es posible efectuar un funcionamiento sin ensuciamiento en un vaporizador de circulación natural que



411835 -3

1 tiene un volumen de trabajo de 1892,50 litros de $TiCl_4$ a
la temperatura ambiente y que se calienta mediante 420 tu-
bos de níquel de un diámetro externo de 19,05 milímetros,
5 una pared catorce BWG y de 2,44 metros de largo rodeados
por una camisa de vapor con presión ajustable hasta apro-
ximadamente 9,49 kilogramos por centímetro cuadrado mano-
métricos. La relación en peso normal de ebullición/flujo
inferior fué de cuando menos 5. Se llevó a cabo una serie
de experimentos (Prueba C y D que se dan a continuación)
10 en un sistema de aparato semejante al que se describe en
el Ejemplo II para comparar el vanadio eliminado a esta
concentración de jabón mediante dos procesos diferentes,
llevándose a cabo las pruebas en la corriente ascendente del
sistema de eliminación de vanadio regular y con la esperan-
za de que no se efectuará una eliminación completa del va-
15 nadio.

Prueba C: Un polvo de Jabón Especial Drummond
(un jabón de sebo sódico convencional de la Standard Soap
Company se disolvió en $TiCl_4$ crudo que contenía aproxima-
20 damente 400 partes por millón de vanadio y 2000 partes por
millón de $FeCl_3$ y otros sólidos para obtener una solución
que contenía 0,022 por ciento en peso de jabón. La solución
luego se bombeó hacia el dispositivo de pre-tratamiento en
donde se calentó hasta ebullición mediante condensación di-
25 recta de aproximadamente 38 por ciento del vapor generado
por el vaporizador. Después de un calentamiento de 4 minu-
tos a una temperatura de 140°C. en el dispositivo de pre-
tratamiento, la solución se hizo pasar hacia el vaporiza-
dor de circulación natural en donde se evaporó el 89 por
30 ciento en peso del $TiCl_4$ y el 11 por ciento en peso se -

411835^a MA



1
5
10
15
20
25
30

envió con todos los sólidos hacia el sistema de recuperación de $TiCl_4$. El vapor de $TiCl_4$ se hizo pasar a través de una columna de separación por arrastre con campana de borboteo, de 10 platos, luego se condensó y se alimentó al sistema de eliminación de vanadio regular. La reducción en el consumo del agente de separación de vanadio regular indicó una disminución del 19 por ciento en la concentración del vanadio que se alimentó al sistema regular. No se produjo ensuciamiento del vaporizador durante las 48 horas de esta prueba C. Prueba D: Se disolvió polvo de jabón Drummond Especial como el anterior en $TiCl_4$ puro para hacer una solución que contenía 3,6 por ciento en peso de jabón. Esta solución se añadió al cuarto plato desde el fondo de la columna de separación por arrastre de campana de borboteo de 10 platos para pasar hacia abajo de la columna con el reflujo que luego se envió al vaporizador de circulación natural. La concentración de jabón en los tres platos del fondo de la columna fué aproximadamente de 0,11 por ciento en peso; la concentración equivalente si se hubiera disuelto el jabón en el $TiCl_4$ crudo hubiera sido de aproximadamente 0,029 por ciento en peso. El $TiCl_4$ crudo que contenía 400 partes por millón de vanadio como impureza se añadió directamente al vaporizador en donde se evaporó el 83 por ciento en peso y el 17 por ciento en peso se envió con todos los sólidos hacia el sistema de recuperación de $TiCl_4$. El vapor ascendió a través de la columna reaccionando con la solución de jabón que fluía en contracorriente y luego se condensó y se alimentó al sistema de eliminación de vanadio regular. Los análisis del vanadio de ese condensador mostraron una disminución del 61 por ciento en

411835



1 la concentración del vanadio que se alimentó al sistema regular.

5 Una mejora ventajosa notable que proporciona esta invención es la certeza de que las superficies calentadas en contacto con las suspensiones de $TiCl_4$ orgánico permanecen exentas de acumulación de polímero durante la destilación. Como resultado, la destilación de $TiCl_4$ a partir de suspensiones orgánicas puede efectuarse al tiempo que se impide la formación de incrustaciones de polímero aislantes sobre las superficies de transmisión de calor; 10 eliminando las paralizaciones periódicas costosas para la limpieza que se encontraban en los procedimientos de destilación anteriores debido a los efectos indeseables de reacciones secundarias que se producían por el uso de un reactivo orgánico para hacer que los compuestos de vanadio en el $TiCl_4$ fueran no volátiles.

15 Aún cuando se han descrito como utilizables procesos, temperaturas, reactivos y equipo específicos, será evidente que la invención no está restringida a los mismos. Se considera el uso de cualquier método en donde 20 un agente de tratamiento orgánico útil se ponga en contacto con el $TiCl_4$ líquido (pre-tratado) a unas temperaturas entre $90^{\circ}C$ y $150^{\circ}C$. Durante períodos entre 0,01 segundo y 2 horas antes de la purificación del $TiCl_4$ mediante destilación de una mezcla de $TiCl_4$ crudo con un agente de 25 eliminación de vanadio orgánico o mezclas de dichos agentes. Puede utilizarse cualquier tipo deseado de proceso de purificación pero por lo general se emplea uno de tres tipos, dependiendo del equipo y del agente de tratamiento orgánico que se use y las reacciones mediante las cuales 30



411835³

1 el VOCl_3 y VOCl_4 se convierten en compuestos orgánicos de
vanadio no volátiles. En cada caso el agente de tratamien-
to orgánico se calienta durante un período de tiempo defini-
do en TiCl_4 antes de que se deje poner en contacto con una
5 superficie de transmisión de calor. Se encontrará que el
régimen de polimerización es una función intensa de tempe-
ratura. Si el agente de tratamiento no reaccionado se expo-
ne a una superficie de transmisión de calor, la polimeriza-
ción ocurre rápidamente sobre la superficie caliente pre-
cipitando de esta manera el polímero sobre la superficie
10 y aumentando la resistencia a la transmisión de calor. La
precipitación sobre la superficie de transmisión de calor
puede reducirse al mínimo eficazmente mediante tres técni-
cas:

15 1) Polimerizar el agente en TiCl_4 caliente an-
tes de exponerlo a una superficie de transmisión de calor.
Las partículas pequeñas resultantes del polímero se adheri-
rán entre si fácilmente pero no se adherirán a una superfi-
cie de transmisión de calor más que cualquier otra partícu-
la de tamaño semejante tal como un cristal de FeCl_3 .

20 2) Polimerizar el agente en TiCl_4 caliente de
manera semejante al método anterior pero sembrar la mezcla:
de reacción con un agente de nucleación de superficie espe-
cífica elevada antes de exponerla a una superficie de trans-
misión de calor. Esto reduce drásticamente el tiempo que se
25 requiere para completar la polimerización puesto que la
polimerización ocurre sobre la superficie de la partícula
de nucleación y una molécula del polímero no tiene que --
desarrollarse hasta un tamaño insoluble antes de que se
30 separe de la solución.



411835

1

3) Llevar a cabo la polimerización en un equipo de transmisión de calor de circulación forzada. Las moléculas del agente se polimerizarán y precipitarán en la capa límite turbulenta caliente antes de que tenga oportunidad de llegar a la pared caliente.

5

10

Para usar con mejor ventaja nuestro concepto de calentar un reactivo orgánico tal como un jabón en el $TiCl_4$ antes de exponerlo a una superficie de transmisión de calor cuando menos hay tres métodos disponibles fácilmente. Estos aprovechan los cambios en la velocidad de reacción de las moléculas de jabón a medida que cambia el grado y tipo de sustitución y la cantidad de insaturación. En todos estos tres métodos puede recurrirse a los mismos tipos de equipo pero con sistemas de tubos diferentes. Dicho equipo comprende un tanque de disolución que consiste en un recipiente agitado, un dispositivo de pre-tratamiento una caldera o vaporizador y un condensador enfriado o refrigerado con agua apropiadamente. En el primero de dichos procesos el jabón se disuelve en una corriente de reciclo de $TiCl_4$ puro, luego se pre-trata y se envía a la caldera en donde se mezcla con el $TiCl_4$ crudo entrante. El $TiCl_4$ puro se destila dejando unas colas residuales que se envían al sistema de recuperación de $TiCl_4$. Parte del vapor de $TiCl_4$ crudo se condensa completamente en el dispositivo de pre-tratamiento con el gas que se forma mediante la polimerización de jabón siendo enviado hacia el sistema de ventilación. La mayoría del vapor de $TiCl_4$ puro va hacia el condensador en donde se licúa y luego se envía al almacenamiento o se re-utiliza. Parte del $TiCl_4$ líquido puro puede enviarse nuevamente a la caldera como reflujo, si es necesario. -

15

20

25

30

411835-



1 El gas presente en el crudo original así como el que se
forma mediante las reacciones involucradas, se envía al
sistema de ventilación.

5 En este procedimiento se obtiene una reacción
completa y toda la insaturación se elimina antes de que el
jabón se ponga en contacto con el $TiCl_4$ crudo. El tanque
de disolución y el dispositivo de pre-tratamiento pueden
ser bastante pequeños puesto que las soluciones de jabón
10 tan concentradas como del 10 por ciento en peso pueden
pre-tratarse sin espumadura excesiva. Las soluciones de
jabón concentradas reducen al mínimo las cargas de calen-
tamiento y de enfriamiento impuestas por el $TiCl_4$ puro que
se ha hecho circular y que se usa como disolvente del jabón.
Normalmente se requieren más de 1,36 kilogramos de jabón
15 en este proceso para eliminar 0,454 kilogramos de $VOCl_3$ co-
mo vanadio aún cuando se use una caldera grande. La concen-
tración del jabón debe ser lo bastante elevada para elimi-
nar todo el $VOCl_3$ en el tiempo de retención relativamente
corto disponible en el rehervidor y la velocidad de reacción
20 del jabón es relativamente lenta, puesto que toda la insa-
turación se polimerizó y se reticuló en el dispositivo de
pre-tratamiento. Este procedimiento se encontrará muy efi-
caz con $TiCl_4$ crudo que contiene una gran proporción de
 $FeCl_3$ y otros sólidos y una proporción pequeña de $VOCl_3$
o de VCl_4 .
25

30 En el segundo tipo de proceso que es más efi-
caz con $TiCl_4$ crudo que contiene una pequeña proporción
de $FeCl_3$ y otros sólidos y una gran proporción de $VOCl_3$
o de VCl_4 , el jabón se disuelve en el $TiCl_4$ crudo o de
flujo total, y luego se pre-trata y se envía a la caldera.

411835



1
5
10
15
20
25
30

El resto del sistema es prácticamente idéntico al primer proceso anteriormente descrito.

En este segundo proceso la eliminación del vanadio se efectúa en un dispositivo de pre-tratamiento en vez de en la caldera y el tanque de disolución se diseña para funcionamiento continuo a fin de mantener su tamaño razonable. El dispositivo de pre-tratamiento debe ser lo bastante grande para proporcionar el tiempo de retención necesario para la eliminación del vanadio. La caldera puede ser bastante pequeña puesto que su función es evaporar el $TiCl_4$ en vez de hacer reaccionar el $VOCl_3$ y vaporizar el $TiCl_4$. La velocidad de reacción del jabón será mucho más rápida que en el primer procedimiento anteriormente descrito puesto que hay presente insaturación. Sin embargo, la concentración de jabón será mucho más baja puesto que no se concentra mediante destilación. Normalmente se requieren de 0,68 a 1,36 kilogramos de jabón en este procedimiento para eliminar 0,454 kilogramos de $VOCl_3$ como vanadio.

En el tercer tipo de procedimiento, el jabón se disuelve en una corriente de reciclo de $TiCl_4$ puro, luego se envía al dispositivo de pre-tratamiento en donde se pone en contacto con toda la cantidad del vapor producido por la caldera. Parte del vapor se condensa y calienta la solución de jabón hasta ebullición pasando el resto al condensador. La solución de jabón pre-tratada va a la caldera, donde se mezcla con $TiCl_4$ crudo entrante. El resto del sistema es idéntico al primero y segundo procesos a que se ha hecho referencia en lo que antecede.

En este tercer procedimiento la mayoría de la



1

eliminación del vanadio se efectúa en el dispositivo de pre-tratamiento. El tanque de disolución puede ser pequeño puesto que este proceso permite el uso de una solución de jabón lo más concentrada posible. El dispositivo de pre-tratamiento de preferencia es una columna de platos con $TiCl_4$ puro sometido a reflujo hasta el plato superior y la solución de jabón agregada debajo de ese plato.

5

10

15

Esta disposición reduce al mínimo el arrastre de la contaminación sólida hacia el producto de $TiCl_4$ puro. La velocidad de reacción del jabón será mucho más rápida que en el segundo proceso anteriormente mencionado puesto que hay presente insaturación y la concentración de jabón es elevada y no se ha diluido con toda la corriente del $TiCl_4$ crudo. Normalmente se requerirán menos de 0,681 kilogramos de jabón en este procedimiento para eliminar 0,454 kilogramos de $VOCl_3$ como vanadio. La caldera puede ser relativamente pequeña. Este procedimiento es muy eficaz con $TiCl_4$ crudo que contiene grandes proporciones de $FeCl_3$ y otros sólidos y de $VOCl_3$ y VCl_4 .

20

25

30

Las diferencias entre estos procedimientos son principalmente químicas. En el primer procedimiento el jabón se pretrata al 10 por ciento en peso y luego se diluye con $TiCl_4$ crudo hasta 0,1 por ciento en peso y se añade a un depósito grande de $TiCl_4$ tratado que contiene jabón concentrado por destilación hasta 1 por ciento en peso. La velocidad absoluta de reacción del jabón pre-tratado con $FeCl_3$ y $VOCl_3$ es baja pero la concentración es moderada de manera que la velocidad aparente de eliminación de VCl_4 es moderada. En el segundo proceso pre-tratamiento la eliminación de $FeCl_3$ y de vanadio se efectúa simultáneamente a una

411835



1
5
10
15
20
25
30

concentración de jabón de 0,1 por ciento en peso. La velocidad absoluta de reacción del jabón de pre-tratamiento con $FeCl_3$ y $VOCl_3$ es elevada pero la concentración es baja, de manera que la velocidad aparente de eliminación de $VOCl_3$ es únicamente alta. En el tercer tipo de procedimiento, el pre-tratamiento y la eliminación de la mayoría del vanadio se efectúan simultáneamente a una concentración de jabón entre 1 y 10 por ciento en peso; el $FeCl_3$ y cierta cantidad de vanadio reaccionan subsecuentemente con el jabón pre-tratado y concentrado hasta 1 por ciento en peso mediante destilación. La velocidad de reacción absoluta del jabón de pre-tratamiento con el $VOCl_3$ es moderado pero la concentración es alta; por lo tanto, la velocidad aparente de eliminación de $VOCl_3$ es muy elevada.

Como se ha indicado anteriormente pueden emplearse se varios tipos bien conocidos de agentes de tratamiento orgánicos para la eliminación de compuestos de vanadio del $TiCl_4$ mediante la reacción con la impureza de vanadio tal como $VOCl_3$ o VCl_4 . El tratamiento jabonoso es particularmente preferido pero puede emplearse una amplia variedad de agentes de tratamiento orgánicos tales como aceite mineral, polietileno, tall oil, aceite vegetal y otros, así como los que se han mencionado anteriormente. Los agentes de tratamiento completamente saturados que reaccionan muy lentamente, tales como la cera de parafina o el aceite mineral sencillo pueden usarse pero con regímenes de producción relativamente bajos en comparación con los agentes de reacción más rápidos. La particularidad estructural necesaria en las moléculas de los agentes de tratamiento orgánicos útiles reside en las cadenas de grupos - (CH_2) -. Se pre



411835

1 fieren utilizar los que contienen cuando menos cinco grupos - (CH₂) - (CH₂) - por molécula. Dichos compuestos incluyen hidrocarburos alifáticos de cadena lineal o ramificada, ya sea saturados, insaturados o poli-insaturados;

5 ácidos grasos, alcoholes grasos y sus derivados; y poliolefinas. Los agentes insaturados reaccionan más rápidamente que los agentes saturados equivalentes y los ácidos grasos reaccionan más rápidamente que los agentes hidrocarbonados equivalentes. Las sales inorgánicas de los ácidos grasos actúan más lentamente que los ácidos mismos. Los aceites animales y vegetales son ésteres triglicéridos de ácidos grasos saturados e insaturado mezclados y reaccionan

10 aproximadamente tan rápidos como los ácidos libres. Los alcoholes grasos reaccionan más lentamente que los ácidos grasos equivalentes.

15 Según se ha ilustrado en el Ejemplo III se puede hacer uso de un absorbente de nucleación de alto peso por unidad de superficie (superficie específica) en la mezcla del agente de tratamiento orgánico y TiCl₄ y a una concentración de 0 a 1 por ciento o hasta de 10 por ciento en peso del TiCl₄ presente, según el agente de tratamiento que se use. Dicho absorbente de nucleación se encontrará que reduce ventajosamente el ensuciamiento. Entre los materiales apropiados típicos para dicho fin se incluyen el carbón activado tierra de diatomeas, aerogel de sílice, sílice piro-

20 litica, sílice coloidal, alúmina, gel de sílice, negro de humo, titania, coque, hulla y metales pulverizados, Por lo general puede usarse cualquier absorbente de nucleación de tamaño de partícula pequeño y superficie específica elevada ya sea antes, durante o después de la etapa de pre-tra-

25

30



411835

tamiento.

1
5
10
15
20
25

A fin de mantener la concentración de los sólidos lo bastante baja para que sea capaz de bombearse la suspensión se encontrará deseable que permanezca una cantidad considerable de $TiCl_4$ en los residuos del alambique después de que se ha separado por destilación el $TiCl_4$ puro del agente de tratamiento reaccionado. Según se ha indicado anteriormente el vapor de $TiCl_4$ puro se destila de la suspensión caliente de $TiCl_4$ impuro dejando una suspensión residual pesada que contiene por lo menos 5 por ciento del $TiCl_4$ original que se alimenta al proceso. Dicha suspensión residual puede enviarse al sistema de recuperación de $TiCl_4$ que produce un $TiCl_4$ crudo que puede reciclarse al sistema de purificación y una o más de las siguientes corrientes que llevan vanadio: un sólido seco que contiene el vanadio neto eliminado en el sistema de purificación; un extracto acuoso que contiene compuestos de vanadio solubles e insolubles; o una solución concentrada de $VOCl_3$ o de VCl_4 en el $TiCl_4$ por lo demás puro. La recuperación del $TiCl_4$ de dicha suspensión residual se efectúa de preferencia recurriendo a la destilación y a un régimen muy rápido tal como en un secadero por atomización. Las dos corrientes del producto de esta técnica comprenden vapor de $TiCl_4$ relativamente puro y sólidos orgánicos secos que contienen la mayoría del vanadio y todas las otras impurezas de alto punto de ebullición presentes originalmente en el $TiCl_4$ crudo. Estos sólidos pueden ser suspendidos en agua para recuperación o para descartarse, si se desea.

30

En resumen, la patente de Introducción, que se solicita recaerá sobre las siguientes:

411835



REIVINDICACIONES

1

1. Un procedimiento para la separación de vanadio del $TiCl_4$ crudo por contacto de dicho crudo con un agente de tratamiento orgánico que reacciona con un miembro de la clase formada por $VOCl_3$ y VCl_4 para formar un derivado no volátil, la mejora que consiste en hacer pasar sobre un elemento de calefacción para vaporizar el $TiCl_4$ puro una mezcla del grupo formado por (a) el citado crudo y dicho agente que, antes del contacto con el citado elemento, ha sido mantenido durante un período de 0,01 segundos a 2 horas y a una temperatura de 90 a 150°C y (b) el citado crudo y una mezcla de dicho agente y $TiCl_4$ puro, habiendo sido mantenida dicha mezcla de agente y $TiCl_4$ puro, antes del contacto con el citado elemento o con el citado crudo, durante un periodo de 0,01 segundos a 2 horas y a una temperatura de 90 a 150°C.

5

10

15

2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el citado agente de tratamiento orgánico se agrega en cantidades equivalentes por lo menos a 0,4 partes en peso por parte en peso de vanadio contenido en dicho crudo.

20

3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que el agente de tratamiento orgánico citado comprende un jabón agregado a dicho $TiCl_4$ en cantidades equivalentes a 0,4-20 partes en peso por parte en peso de vanadio contenido en dicho crudo.

25

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, en el que se encuentra presente un adsorbente nucleante de gran superficie por unidad de peso, a concentraciones de hasta el 10 % en peso en la citada suspensión.

30

5. Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el agente de tratamiento orgánico citado está consti-

411835



1
tuido por un jabón en cantidades equivalentes a 0,4-4,0 partes en peso por parte en peso de vanadio contenido en dicho crudo y el adsorbente nucleante citado está constituido por hasta 1% en peso de carbón activo.

5
6.- Un procedimiento según la Reivindicación 4, en el que el citado agente de tratamiento orgánico está constituido por un jabón en cantidades equivalentes a 0,4-4,0 partes en peso por parte en peso de vanadio contenido en dicho crudo y el adsorbente nucleante citado está constituido por hasta 1% en peso de aerogel de sílice.

10
7.-Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita= UN PROCEDIMIENTO PARA LA SEPARACION DEL VANADIO DEL $TiCl_4$ CRUDO.

15
Todo tal y como queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiocho páginas mecanografiadas.

Madrid, 20 de Febrero de 1973

BERNARDO UNGRIA.

P.P.

20

25

30