



Int. Cl.: C01G

411841

411841

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 1989 / ESTADOS
UNIDOS.

ENUNCIADO: MEJORAS EN UN METODO DE RECUPERACION
DE TETRACLORURO DE TITANIO.

Prioridad: Patente del

AS.

**POOR
QUALITY**

411841



COMPENDIO DE LA EXPOSICION

1 Esta invención se refiere a un procedimiento para transferir el efluente que contiene cloruro ferroso y tetracloruro de titanio que resulta de la cloración a alta temperatura de los materiales titaníferos desde un horno de cloración a través de un conductor hacia un condensador de rociedad para la separación del cloruro de titanio vaporizado. Durante la transferencia, el efluente se mantiene por lo menos a 20°C. por encima del punto de condensación del cloruro ferroso controlando la pérdida de calor desde el conducto.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Esta invención se refiere a un método para transferir un efluente que contiene cloruro ferroso y tetracloruro de titanio desde un horno de cloración hacia un separador de tetracloruro de titanio. Más particularmente, esta invención se refiere a un método para transferir el efluente sin ensuciar ni obturar el aparato de transferencia.

20 El tetracloruro de titanio se fabrica mediante la cloración a alta temperatura de los materiales titaníferos tales como ilmenita, ilmenita beneficiada, rutilo mineral y escorias. La cloración se lleva a cabo poniendo en contacto el cloro gaseoso con los materiales titaníferos a temperatura de 900°C. a 1.200°C. El efluente del horno de cloración se traslada luego a través de un aparato de transferencia usualmente un conducto, hacia un separador de tetracloruro de titanio. El separador de tetracloruro de titanio normalmente es un condensador de rociedad en donde se condensan las impurezas en el efluente y el tetracloruro de titanio permanece en estado gaseoso. La patente nortea-

411841⁰



1

mericana núm. 2.446.181 describe dicho método de separación.

5

Los cloruros metálicos predominantes en el efluente son tetracloruro de titanio, cloruro ferroso y cloruro férrico. En el pasado, la presencia de cloruro ferroso ha creado problemas de ensuciamiento y obturación del aparato de transferencia como resultado de su alto punto de condensación que varía de 650°C a 850°C. Este problema se ha resuelto reduciendo la cantidad de cloruro ferroso en el sistema haciendo reaccionar el hierro a cloruro férrico que permanece gaseoso a temperatura superior a 300°C. Sin embargo, la producción de cloruro férrico requiere mayor consumo de cloro, por lo tanto, se incurre en un gasto mayor por kilogramo de tetracloruro de titanio producido.

10

15

Otro problema es la naturaleza corrosiva del efluente en el aparato de transferencia. Se han sugerido varias soluciones para resolver este problema. El uso de conductos de cerámica se ha propuesto pero en la práctica su costo y fragilidad han desalentado su uso. Los conductos contruidos de aleaciones a prueba de corrosión son también indeseables debido al costo. En la actualidad la industria usa conductos de acero ordinario enfriados externamente para ocasionar un revestimiento interno de cloruro férrico sobre el acero que forma un espesor de aislamiento permitiendo de esta manera que la superficie del acero se mantenga a una temperatura menos conductora al ataque químico. Este procedimiento se describe en la patente norteamericana núm. 2.668.424.

20

25

30

Un objeto de esta invención es permitir que un efluente alto en cloruro ferroso se transfiera desde un

411841²⁰



1 horno de cloración hacia un condensador de rociadura sin
dar por resultado ensuciamiento u obturación del aparato
de transferencia. Un objeto adicional de esta invención es
hacer que el aparato de transferencia sea resistente a la
5 corrosión causada por el efluente.

RESUMEN DE LA INVENCION

En el procedimiento de esta invención se hace
reaccionar un mineral titanífero que contiene hierro con
cloro gaseoso en un horno a una temperatura de aproximada-
10 mente 900°C. a 1.200°C. La cantidad de cloro se regula pa-
ra obtener tetracloruro de titanio y una alta relación de
cloruro ferroso a cloruro férrico. Los cloruros están en
estado gaseoso sobrecalentado en el horno. Los gases luego
se trasladan a un condensador de rociadura. Es esencial pa-
15 ra este procedimiento que los gases permanezcan a tempera-
turas por lo menos 20°C. superiores al punto de rocío del
cloruro ferroso. En el condensador de rociadura los gases
se suministran a manera de un chorro descendente y después
se ponen en contacto y se mezclan con el líquido recircula-
20 do de tetracloruro de titanio ocasionando la solidifica-
ción de las impurezas tales como cloruro de hierro y la va-
porización del tetracloruro de titanio.

La figura del dibujo es una vista en sección ver-
tical esquemática de un tipo de aparato que puede usarse
25 para llevar a la práctica la invención.

Ampliamente, el aparato de esta invención consis-
te en un horno de cloración, un condensador de rociadura
para separar el tetracloruro de titanio de las impurezas
y un conducto para llevar los gases efluentes que contie-
30 nen tetracloruro de titanio desde el horno de cloración ha

411841 20



1 cia el condensador de rociadura.

5 Un mineral titanífero que contiene hierro entra
10 en un horno de cloración 10 a través de un portillo de en-
15 trada de mineral 12. El mineral está en estado pulverulen-
20 to y se mezcla con combustible carbonoso sólido finamente
25 dividido antes de la entrada. El cloro gaseoso entra a tra-
30 vés del portillo de entrada de gas 14 y se combina con el
 mineral en la zona de reacción 16. El mineral se mantiene
 en un lecho fluidificado. Un efluente que contiene tetra-
 cloruro de titanio sale desde la zona de reacción a través
 del portillo de salida 18. El efluente pasa luego a través
 del conducto de transferencia 20 hacia el condensador de
 rociadura 22. El conducto de transferencia 20 tiene una su-
 perficie interna de cloruro ferroso 24 para la protección
 y aislamiento del efluente corrosivo caliente. Se propor-
 ciona un dispositivo de enfriamiento 26 en el exterior del
 conducto de transferencia para permitir que el cloruro fe-
 roso sobre la superficie interna del conducto permanezca
 sólido. El efluente entra en el condensador de rociadura
 22 pasando desde el portillo de entrada 28 que está provis-
 to de un aislamiento de cerámica 30 hacia un distribuidor
 de vapor circular 32 que también se aísla con un material
 cerámico 30. El distribuidor forma con el efluente una cor-
 tina cilíndrica descendente de vapor 34 que entra en la cá-
 mara de rociadura 36. El tetracloruro de titanio líquido
 se suministra al condensador de rociadura desde el tanque
 de almacenamiento 38. El tetracloruro de titanio líquido
 pasa desde el tanque a través de la tubería 40 hacia el
 propulsor 42 situado sobre el eje de la cortina cilíndrica
 de vapor. Al ponerse en contacto con el propulsor, el te-

411841



1

tracloruro de titanio líquido se dispersa en gotitas finas que se proyectan poniéndose en contacto violentamente con la cortina de vapor. El propulsor es impulsado mediante un motor impulsor 44. El vapor de tetracloruro de titanio sale a través del portillo 46 y los cloruros de hierro solidificado se remueven del condensador de rociadura mediante un transportador 48. Un separador de desechos aislado 50 se sitúa en el conducto de transferencia para remover el cloruro ferroso líquido en exceso.

5

10

En el procedimiento de esta invención, la reacción de cloración del mineral titanífero que contiene hierro puede llevarse a cabo con una cantidad restringida de cloro gaseoso puesto que no es perjudicial la presencia de cloruro ferroso en el efluente. Es deseable limitar el cloro hasta el grado en donde el cloruro de hierro en el gas efluente tenga una relación molar de cloruro ferroso a cloruro férrico por lo menos de 1 y de preferencia de más de 9.

15

20

Es esencial que la temperatura del efluente en el conducto de transferencia se sobrecaliente hasta una temperatura aproximada de por lo menos 200°C. superior al punto de rocío de cloruro ferroso. El término "sobrecalentamiento" se refiere a que el cloruro ferroso está en estado gaseoso a una temperatura superior a aquélla a la cual regresaría al estado líquido. El término "temperatura aproximada" se refiere a la temperatura promedio. Este sobrecalentamiento se ha encontrado que elimina los problemas de ensuciamiento y obturación del aparato de transferencia cuando se usa un efluente alto en cloruro ferroso. El punto de rocío del cloruro ferroso varía con la composición

25

30

411841²⁰



1
5
10
15
20
25
30

del efluente. Diluyendo el efluente con un gas inerte o tetracloruro de titanio se obtiene el efecto de disminuir el punto de rocío del cloruro ferroso. Los diluyentes pueden ser útiles para el control de la temperatura. El dióxido de carbono, monóxido de carbono y nitrógeno son diluyentes que se encuentran comunmente en el efluente y son productos de la combustión de un combustible carbonoso en el horno de cloración a fin de obtener las temperaturas elevadas necesarias para este procedimiento. Durante el funcionamiento real, el punto de rocío del cloruro ferroso varía de aproximadamente 700°C a 900°C. Por ejemplo una operación típica que utiliza ilmenita con 30 por ciento de óxido de hierro producirá un punto de rocío de cloruro ferroso de aproximadamente 800°C. a 850°C.

Puesto que el efluente debe mantenerse por lo menos a una temperatura de 20°C. superior al punto de rocío, es necesario proporcionar un medio para controlar la temperatura. La temperatura del efluente que entra en el conducto de transferencia debe ser por lo menos de 50°C superior al punto de rocío del cloruro ferroso para mantener un sobrecalentamiento suficiente en el sistema que varía usualmente de 900°C a 1.100°C.

Mientras el efluente pasa a través del conducto de transferencia es deseable reducir al mínimo la condensación del cloruro ferroso. Un medio de control es añadir diluyentes al efluente disminuyendo de esta manera el punto de condensación del cloruro ferroso mientras que se proporciona entalpia adicional al sistema. El sobrecalentamiento puede mantenerse la pérdida de calor desde el conducto de transferencia limitando el área de transmisión de

41184120



1

5

10

15

20

25

30

calor del conducto o aislando el mismo. La pérdida de calor puede reducirse al mínimo y la corrosión puede ser controlada mediante selección cuidadosa de los materiales de construcción para el conducto de transferencia. Son ejemplos de dichos materiales una tubería de cerámica y una tubería de metal revestida con cerámica o ladrillo a prueba de ácido. La construcción preferida del conducto utiliza una tubería de acero debido a su costo relativamente bajo y su alta resistencia a la rotura. Sin embargo si el acero se expone directamente al efluente, es vulnerable al ataque químico excesivo. El acero puede enfriarse para impedir la corrosión pero el enfriamiento crea un problema con respecto al mantenimiento del sobrecalentamiento necesario. Se ha encontrado que un revestimiento de cloruro ferroso colocado en el interior del conducto que se conoce comunmente como "casco", reducirá tanto la pérdida de calor del efluente como el efecto corrosivo del efluente.

El casco se mantiene mediante enfriamiento externo del conducto de transferencia a fin de que se desarrolle un depósito de cloruro ferroso. El casco llega a un grueso al cual su superficie interna está a su punto de fusión de 677°C. Estableciendo un equilibrio dinámico con el efluente que se está transfiriendo, la temperatura aproximada del efluente puede mantenerse por lo menos a 20°C. por encima del punto de rocío del cloruro ferroso. Algunas variables que entran en el equilibrio dinámico son la temperatura externa, el régimen de enfriamiento externo, la temperatura del efluente y la velocidad del efluente. Estas variables pueden ser determinadas fácilmente durante la operación por una persona experta en la técnica. De pre



411841

1

ferencia por ejemplo un rendimiento de 18.841 kilogramos del efluente por hora debe tener una velocidad de gas que no exceda de 30,48 metros metros por segundo para reducir al mínimo la transmisión de calor entre el efluente y la película solidificada y para reducir al mínimo la erosión del conducto de transmisión de calor.

5

Tal y como es de esperar, queda una película de cloruro ferroso líquido en el interior del casco. Por lo tanto se prefiere que haya un conducto de transmisión inclinado hacia el horno de cloración para escurra el líquido de nuevo hacia el horno de cloración.

10

El efluente en el distribuidor de vapor debe también mantenerse a una temperatura por lo menos 20°C. superior al punto de rocío del cloruro ferroso para impedir el ensuciamiento y la obturación. Consecuentemente, se depende del sobrecalentamiento en el efluente de entrada para mantener el distribuidor a la temperatura de funcionamiento. En instalaciones grandes puede obtenerse fácilmente un sobrecalentamiento elevado; sin embargo debido a razones de economía se proporciona un aislamiento para impedir una pérdida de calor excesiva. De preferencia el distribuidor se construye con un material de cerámica resistente a la corrosión, de baja conductividad térmica.

15

20

25

30

Debido al control de temperatura en el distribuidor los vapores pueden expulsarse libremente hacia abajo en forma de una cortina cilíndrica hacia la cámara grande del condensador de rociadura. Se efectúa la condensación parcial, con el tetracloruro de titanio líquido vaporizándose y solidificándose los cloruros férrico y ferroso y las otras impurezas. Para impedir que el tetracloruro de tita-



411841

1

nio líquido sea arrastrado con las impurezas, la cantidad de tetracloruro de titanio usada se controla para mantener la temperatura de salida del tetracloruro de titanio por encima de su punto de ebullición y de preferencia dentro del intervalo de 150°C. a 280°C.

5

El siguiente ejemplo es ilustrativo de la invención y no constituye una limitación de la misma. Todas las partes y porcentajes a los cuales se hace referencia son en peso a no ser que se indique lo contrario.

10

EJEMPLO

Este ejemplo ilustra el método de funcionamiento usando una tubería de transferencia de acero y manteniendo un casco de cloruro ferroso protector sobre su superficie interna. El procedimiento se describe para usarse en un equipo tal como el ilustrado en la figura.

15

Una mezcla de ilmenita y coque se añade al horno de cloración a un régimen suficiente para producir 3,45 metros cúbicos por segundo del efluente a una temperatura de 950°C. El régimen del cloro gaseoso se controla para formar 12 kilogramos de cloruro ferroso por cada kilogramo de cloruro férrico. El efluente es entonces alimentado a través del conducto de transferencia o transmisión hacia el distribuidor de vapor. El conducto de transmisión es de 38,10 centímetros de diámetro, de 13,716 metros de largo con un casco de cloruro ferroso que se forma mediante enfriamiento externo con agua. El efluente pasa a través del conducto a aproximadamente 18,841 kilogramos por hora con una velocidad del gas de aproximadamente 30,48 metros por segundo. El espesor del casco de cloruro ferroso se controla para proporcionar al efluente una tempera-

20

25

30



411841

20 FEB 1950

1

tura aproximada de 875°C. al entrar en el distribuidor de vapor. Para condiciones de funcionamiento en estado estacionario la composición del efluente que pasa hacia el condensador de rociadura es aproximadamente de:

5

Tetracloruro de titanio	50,5% en peso
Solidos sin reaccionar	1,8
Cloruro ferroso	11,7
Cloruro ferrico	1,5
CO ₂	15,0
CO	1,0
HCl	3,7
Otros cloruros metálicos	2,6
Cloro	0,1
N ₂	2,1

10

15

El tetracloruro de titanio líquido a una temperatura de 75°C. a 80°C. se alimenta al condensador de rociadura a razón de 483,050 kilogramos por hora ocasionando que el efluente se enfríe a una temperatura de aproximadamente 190°C. condensado de esta manera las impurezas tales como el cloruro ferroso y el cloruro férrico en su estado sólido mientras que mantiene en forma gaseosa el tetracloruro de titanio. El tetracloruro de titanio después se saca del condensador de rociadura para purificarlo en operaciones adicionales mientras que los sólidos se sacan del fondo del condensador de rociadura mediante un transportador de hélice.

20

25

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

REIVINDICACIONES

30

1.- Mejoras en un método de recuperación de te-

411841



1

tracloruro de titanio a partir del efluente que resulta de la cloración de un material titanífero en un horno con cloruro gaseoso a una temperatura de 900 a 1.200°C, caracterizado por que el efluente gaseoso de la etapa de cloración está constituido por cloruro ferroso, cloruro férrico y tetracloruro de titanio, es mantenido a una temperatura de 900 a 1.110°C., durante la transferencia a un condensador de rociadura en donde el efluente es mezclado con tetracloruro de titanio líquido para solidificar el cloruro ferroso y el cloruro férrico y separar el tetracloruro de titanio gaseoso.

5

10

15

2.- Mejoras en un metodo de recuperación de tetracloruro de titanio a partir de mineral titanífero, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el efluente se mantiene a una temperatura promedio por lo menos 20°C. superior al punto de rocío del cloruro ferroso, aislando el conducto de transferencia o transmisión.

20

3.- Méjoras en un método de recuperación de tetracloruro de titanio a partir de mineral titanífero, de conformidad con la reivindicación 2, en donde el exterior del conducto de transferencia o transmisión se enfría para formar un revestimiento de cloruro ferroso sobre el interior del conducto.

25

4.- Mejoras en un método de recuperación de tetracloruro de titanio a partir de mineral titanífero, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el efluente es configurado en forma de cortina de vapor cilíndrica descendente y se pone en contacto con tetracloruro de titanio líquido para formar una mezcla a una temperatura que se mantiene entre 150°C. y 280°C.

30

411841

20



1

5.- Mejoras en un método de recuperación de tetracloruro de titanio a partir de mineral titanífero, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la relación molar de cloruro ferroso a cloruro férrico presentes en el efluente es por lo menos de 1.

5

6.- Mejoras en un método de recuperación de tetracloruro de titanio a partir de mineral titanífero, de conformidad con la reivindicación 5, en donde la relación molar es mayor de 9.

10

7.- Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Introducción que se solicita: MEJORAS EN UN METODO DE RECUPERACION DE TETRACLORURO DE TITANIO.

15

Todo según queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de trece páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

Madrid, 20 de febrero 1.973

BERNARDO UNGRIA

D.P.M.

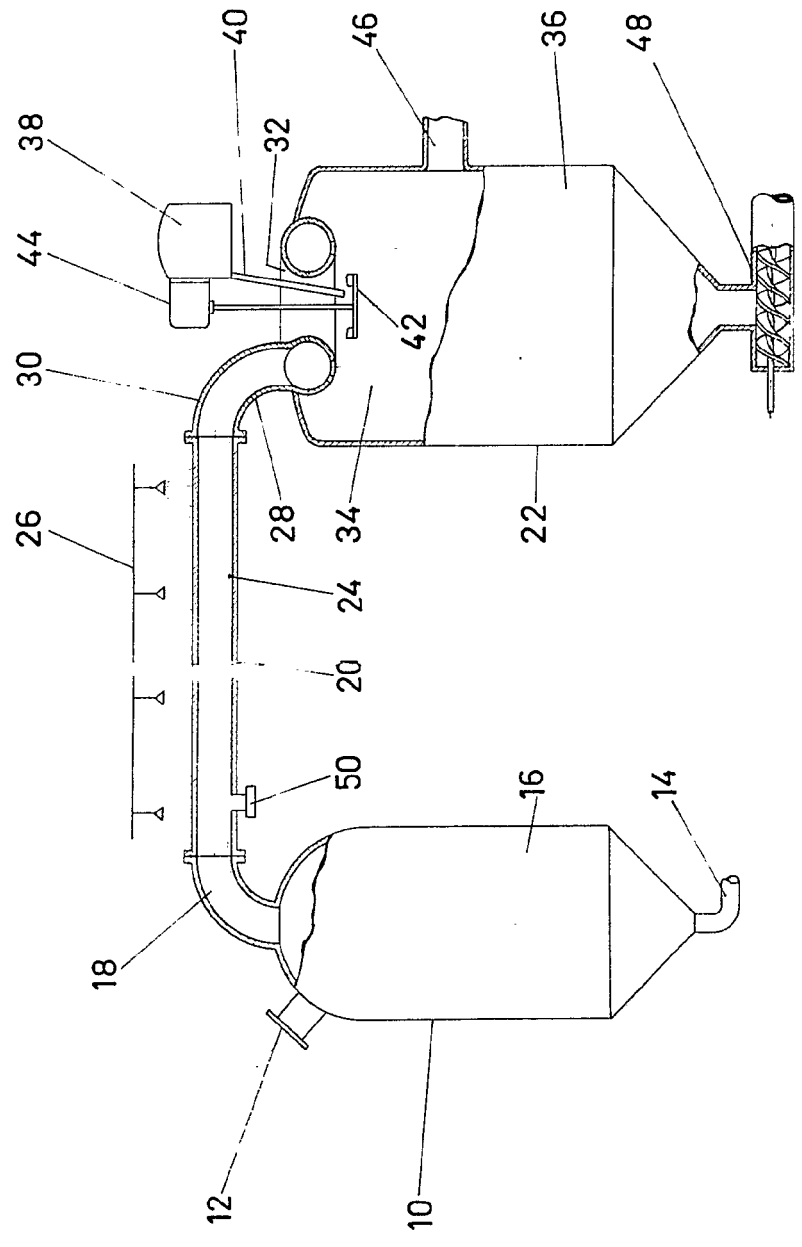
20

25

30

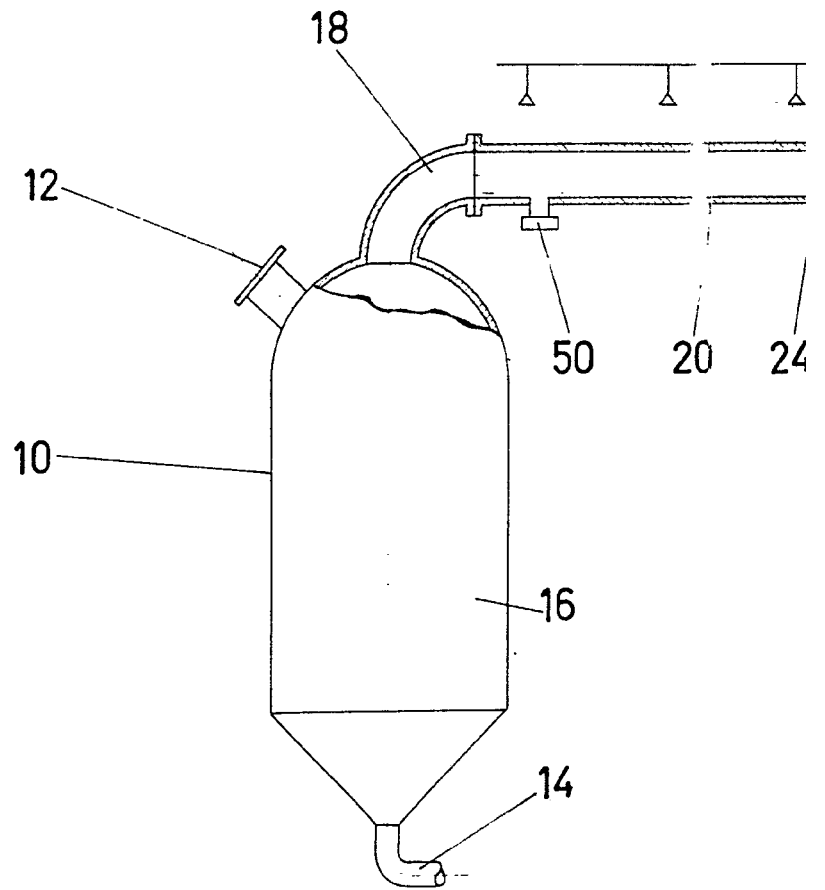


48



ESCALA VARIABLE
 Madrid, S.C. de FÉBRICO
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

de 1972

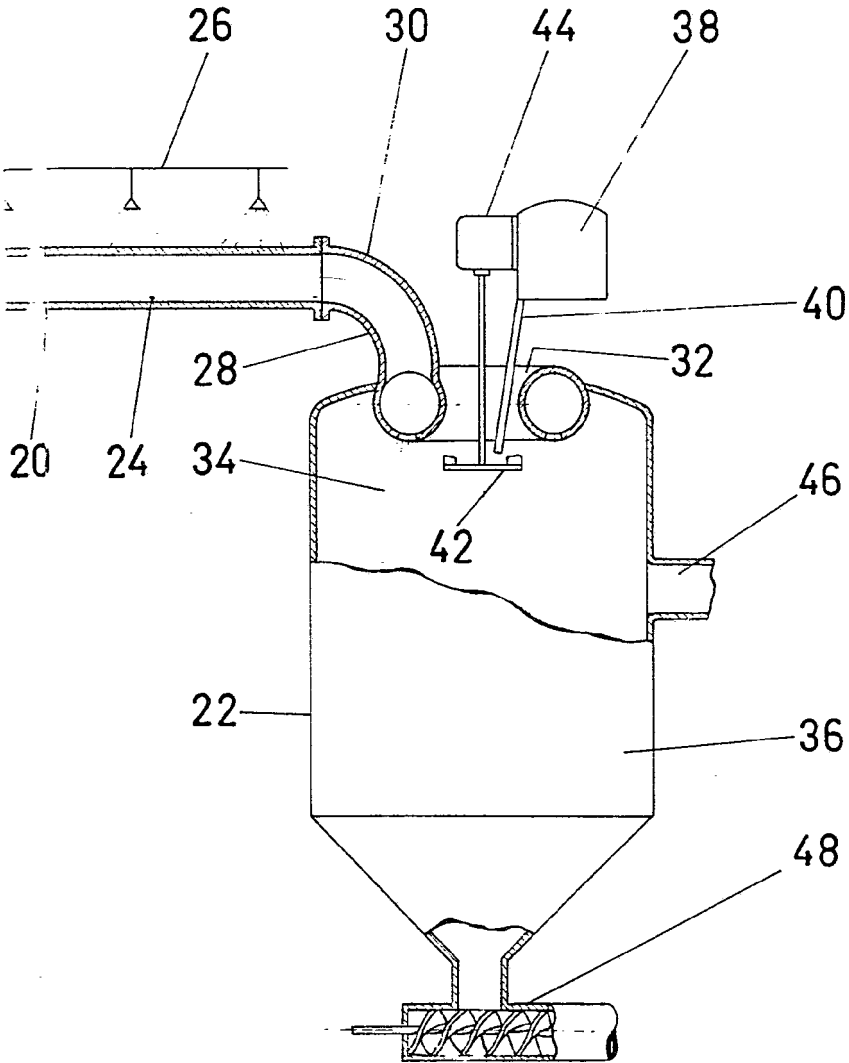


411841

HOJA UNICA



18



ESCALA VARIABLE

Madrid, 20 de Febrero de 1973

BERNARDO UNGRIA

P. P.