

F.C. 12-2-76
INT. CIA C22B



419812

419812

MEMORIA DESCRIPTIVA

correspondiente a la solicitud de concesión de una

PATENTE DE INVENCION

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

RESIDENCIA: WILMINGTON, Delaware 19898, U.S.A.

ENUNCIADO: UN PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DEL
CONSTITUYENTE TITANIO DE UN MATERIAL
TITANIFERO

Prioridad: Patente estadounidense n.º 299.470 del 20-10-72
" 398.470 18-9 -73



419812

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1
5
10
15
20
25
30

Se proporciona un procedimiento de reducción/cloración para el tratamiento de materiales titaníferos como minerales de ilmenita. La cloración es selectiva porque el constituyente titanio del material titanífero es clorado, pero no se obtiene ningún rendimiento neto apreciable de cloruro de hierro procedente del constituyente hierro. Cuando hay presentes otros metales como el vanadio, pueden ser clorados con el titanio. La reducción utiliza como agente reductor una cierta cantidad de un material carbonoso que, calculado sobre el oxígeno del material titanífero, es por lo menos estequiométrica para producir monóxido de carbono. La cloración selectiva utiliza como agente de cloración o bien cloruro ferroso (FeCl_2) sólo o ciertas combinaciones de cloruro ferroso y uno o más de otros compuestos clorados, fundamentalmente cloro molecular (Cl_2) y cloruro de hidrógeno (HCl). El uso de cloruro férrico (FeCl_3) como parte o como la totalidad del agente de cloración es equivalente a utilizar una mezcla $\text{FeCl}_2/0,5 \text{Cl}_2$. Preferiblemente, el agente de cloración proporciona átomos de cloro suficientes para reaccionar prácticamente con la totalidad del titanio contenido en el material titanífero. Durante la cloración se mantiene una temperatura elevada comprendida entre 950 y 1400°C , pero dependiendo de la composición del agente de cloración, puede haber una temperatura mínima dentro de este intervalo que es necesaria para mantener la selectividad.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Durante muchos años, se ha prestado mucha atención a las técnicas destinadas a separar eficazmente los constituyentes titanio y hierro de los minerales titaníferos como la

419812



1 ilmenita. Las técnicas de cloración no selectivas, es decir,
en las que los dos metales son clorados simultáneamente y des
pués los cloruros son separados uno de otro, han resultado ser
suficientemente eficaces para que ahora sean practicadas en la
5 manufactura de pigmentos de dióxido de titanio (TiO_2), espe-
cialmente por el llamado proceso "al cloruro" que implica la
oxidación de tetracloruro de titanio ($TiCl_4$). Sin embargo, es-
tas técnicas son mucho menos eficaces de lo que sería de de-
sear, ya que, según el contenido de hierro del mineral, puede
10 consumirse una cantidad considerable del costoso agente de
cloración en la producción de cloruros de hierro relativamen-
te inútiles como subproductos. Sería conveniente convertir es-
tos últimos en hierro metálico o en alguna forma de óxido de
hierro para recuperar el cloro y resolver el problema de la
15 eliminación de residuos asociado a los cloruros de hierro, pe-
ro esta conversión es difícil de conseguir de manera económi-
ca.

Se han puesto a punto otras técnicas de separación
de los constituyentes hierro y titanio de los minerales, que
20 implican la cloración selectiva del hierro, dejando de esta
manera una fracción de TiO_2 concentrada o beneficiada. Aunque
estas técnicas también han alcanzado cierto grado de importan-
cia comercial, no han servido para reducir los problemas aso-
ciados a la formación de los subproductos de cloruro de hie-
25 rro. Además, si se considera que el $TiCl_4$ es el intermediario
deseado, por ejemplo para la producción de un pigmento de TiO_2
o de titanio metálico, esta beneficiación simplemente intro-
duce una etapa adicional porque la fracción beneficiada toda-
vía debe ser clorada.

30 Una técnica que aparentemente puede superar los in-

419812



1 convenientes de las técnicas antes citadas es la descrita en
la patente estadounidense 2.589.466 de Wilcox. De acuerdo con
ella, un mineral como la ilmenita se trata con cloro de tal
manera que se produce $TiCl_4$ sin cloración del hierro. En re-
5 petidos intentos para seguir el procedimiento de esa patente
lo más fielmente posible, se ha encontrado que no se produce
una cloración selectiva del titanio; es decir, que en lugar
de la cloración selectiva, el cloro ataca al hierro bien pre-
ferentemente sobre el titanio o por lo menos casi por igual,
10 a temperaturas de hasta $1400^{\circ}C$ prácticamente.

El hecho de que el procedimiento de la patente de
Wilcox no daría lugar a una cloración selectiva adecuada del
constituyente titanio de la ilmenita ha sido previsto, sobre la
base de las constantes de equilibrio calculadas, por S. Wilska,
15 Suomen Kemistilehti, 29A, págs. 220 a 225, 1956; Chemical
Abstracts (1957), 4801(f). En un artículo de C.C. Patel y co-
laboradores, Transactions of the Metallurgical Society of
AIME, 218, págs. 219-225 (Abril, 1960), se afirma además, ha-
ciendo referencia a la patente de Wilcox, que "no puede en-
20 contrarse ninguna justificación de la cloración preferente en-
tre 1250° y $1500^{\circ}C$ del óxido de titanio de la ilmenita calci-
nada...".

En esta memoria describimos el descubrimiento de un
nuevo procedimiento para la cloración del constituyente tita-
nio más útil de un mineral titanífero, de una forma que el
25 constituyente hierro menos útil queda sin clorar y, preferi-
blemente, en el estado metálico. El hecho de que el titanio
pueda ser clorado sin clorar al hierro es contrario a lo que
cabría esperar según diversos artículos técnicos, incluido los
30 mencionados anteriormente así como, más recientemente, el de



1 S.H. Iqbal y colaboradores, Chemical Engineering World, Vol.
VI, nº 8, págs. 81-83 (1971). Todavía más inesperado es el
hecho de que esta cloración del titanio pueda ser realizada
además económica y eficazmente utilizando materiales de par-
5 tida fácilmente asequibles.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con esta invención, se proporciona un pro-
cedimiento de reducción/cloración para el tratamiento de ma-
teriales titaníferos, de tal manera que el constituyente ti-
tanio es clorado pero no se produce ningún rendimiento neto
10 apreciable de cloruro de hierro procedente del constituyente
hierro. La reducción utiliza como agente reductor una cierta
cantidad de material carbonoso que, calculada sobre el oxí-
geno del material titanífero, es por lo menos estequiométri-
ca para producir monóxido de carbono. La cloración selectiva
15 utiliza como agente de cloración o bien cloruro ferroso sólo
o bien una combinación de cloruro ferroso (FeCl_2) más cloro
molecular (Cl_2) y/o cloruro de hidrógeno (HCl). El uso de clo-
ruro férrico (FeCl_3) como la totalidad o parte del agente de
20 cloración es equivalente al uso de una mezcla $\text{FeCl}_2/0,5 \text{Cl}_2$.
El agente de cloración preferiblemente proporciona átomos de
cloro suficientes para reaccionar prácticamente con la totali-
dad del titanio contenido en el material titanífero. Como re-
sultará evidente de la descripción detallada de la invención
25 dada más adelante, la cantidad de Cl_2 y/o HCl presente en la
cloración debe mantenerse a un nivel suficientemente bajo para
que no se produzca un rendimiento neto de cloruro de hierro,
es decir, de manera que el Cl_2 y/o el HCl no proporcionen, ven-
tajosamente, más de unos 4 átomos de cloro por cada mol de
30 FeCl_2 presente. Durante la cloración se mantiene una temperatu-

419812



1 ra elevada comprendida entre 950° y 1400°C . Según la composición del agente de cloración, puede haber una temperatura mínima dentro de este intervalo establecido que es necesario conservar para mantener la selectividad.

5 Una característica importante de esta invención es que, bajo ciertas condiciones, puede utilizarse cloruro ferroso, FeCl_2 , para la cloración y separar solamente el constituyente titanio de un material titanífero como el mineral ilménita, mientras queda el hierro como residuo metálico. Bajo
10 otras condiciones por lo demás similares, el uso de Cl_2 y/o HCl sólo daría lugar a la conversión de la totalidad o por lo menos casi la totalidad del hierro en cloruros de hierro. En cualquier caso, la invención consigue de una forma totalmente práctica recuperar directa y eficazmente el constituyente titanio más útil de los materiales titaníferos, v.g.
15 en forma de TiCl_4 relativamente puro, sin producción de cantidades apreciables de cloruros de hierro indeseables. Las ventajas del procedimiento, especialmente cuando se realiza en combinación con un proceso al cloruro para la producción
20 de TiO_2 , resultarán evidentes a los expertos en la técnica.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

25 Como ya se ha indicado, el FeCl_2 puede ser utilizado sólo o en combinación con Cl_2 y/o HCl para servir como agente de cloración. Como las condiciones del proceso pueden ser algo diferentes si el FeCl_2 se utiliza sólo o no, daremos en primer lugar una descripción general de cada realización.

30 En relación con las diversas realizaciones, hay que observar que se utilizará la fórmula FeTiO_3 que es una fórmula ideal seleccionada para representar a los materiales ti-

47 19812



1 taníferos de interés. La fórmula empírica variará, como es
sabido, de una fuente de mineral a otra. En este aspecto,
el término "mineral" se utilizará aquí en un sentido general
ya que, aunque no es esencial que el material titanífero sea
5 un mineral, normalmente por lo menos procederá de una fuente
de mineral.

 También se observa que, aunque no es esencial clo-
rar selectivamente hasta las últimas trazas de titanio conte-
nido en el mineral, el titanio no convertido representa una
10 pérdida que debe ser evitada en lo posible. Asimismo, no es
esencial reducir al estado metálico hasta las últimas trazas
de hierro del mineral. Es conveniente convertir por lo menos
alrededor del 75 % en peso del titanio y del hierro conteni-
dos en el mineral en $TiCl_4$ y hierro metálico, respectivamen-
15 te, y se sobreentiende que esta conversión es la que indica
el término "esencialmente completa" cuando se utiliza en es-
te aspecto a lo largo de esta memoria. Decididamente se pre-
fieren unas conversiones del 85 % en peso como mínimo del ti-
tanio del mineral, mientras se produce por lo menos una can-
20 tidad correspondiente de hierro metálico, para la mayoría de
los fines y normalmente esto puede conseguirse sin dificul-
tad. Pero como cuestión práctica, y realmente esta es una de
las ventajas importantes de la invención, con la mayor parte
de los minerales no hay problemas para separar eficaz y di-
25 rectamente en forma de un producto $TiCl_4$ esencialmente puro
más del 95 % del titanio contenido en el mineral, dejando las
cantidades correspondientes de hierro metálico.

 Análogamente, señalamos que cuando aquí se hace refe-
rencia a la cloración selectiva del constituyente titanio del
30 mineral, esto no debe considerarse como necesariamente exclu-

419812₉

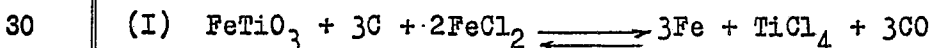


1 yente de la cloración neta de pequeñas cantidades de otros
metales contenidos en el mineral. Así, ciertos metales como
el vanadio, que frecuentemente pueden encontrarse en pequeños
porcentajes en los minerales titaníferos, suelen ser clora-
5 dos junto con el titanio. Asimismo, el producto deseado de
la reacción de cloración selectiva, que es $TiCl_4$, bajo cier-
tas condiciones puede clorar a algo de hierro metálico. Na-
turalmente, cualquier rendimiento neto de cloruro de hierro,
(en lugar de hierro metálico) representa una condición que
10 debe ser evitada en lo posible, ya que supone una pérdida de
cloro y hierro y un problema de eliminación de residuos. Una
selección razonable de las condiciones del proceso de acuerdo
con la descripción dada aquí hace fácilmente posible operar
de manera que el rendimiento neto de cloruro de hierro no
15 pase de alrededor del 10 % del peso del hierro en el mineral
titanífero; por ello se emplea aquí el término "ningún ren-
dimiento neto apreciable de cloruro de hierro". En el caso
más frecuente y preferido, el porcentaje será del 5 % o me-
nos, una cantidad que para todos los fines prácticos puede
20 ser ignorada. El término "rendimiento neto" se utiliza para
no excluir la posible formación temporal de cloruro de hie-
rro durante una fase intermedia del proceso.

Realización de la cloración con $FeCl_2$

25 Cuando se utiliza $FeCl_2$ sólo, el procedimiento de la
invención puede ser representado mediante la siguiente reac-
ción (como en el caso de todas las reacciones de la memoria,
nos referiremos a ella mediante un número romano):

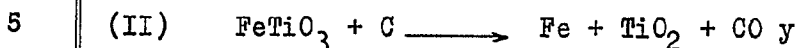
Reacción neta de reducción/cloración:



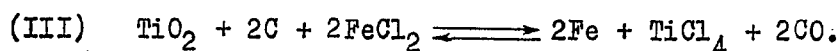


1 La reacción (I) es en efecto una reacción neta ya que se considera que se producen una serie de etapas de reacción individuales que pueden ser expresadas como sigue:

Reducción de la ilmenita:



Cloración de TiO_2 con FeCl_2 :



La conversión de equilibrio para la reacción (III) aumenta con la temperatura, como podrá deducirse mediante un estudio posterior de la Figura 4. En cualquier caso, como las propias ecuaciones dan a entender, la cloración selectiva de prácticamente la totalidad del titanio del mineral exige que la relación atómica de carbono a oxígeno en el mineral sea de 1:1 como mínimo y que la relación molar de FeCl_2 a titanio en el mineral sea de 2:1 como mínimo. En la práctica, se ha encontrado que se producen cantidades importantes de titanio trivalente en la reducción y que el producto de cloración contiene con frecuencia TiCl_4 y TiCl_3 . Por ello puede decirse que la separación completa del titanio contenido en el mineral requerirá una relación molar de FeCl_2 a titanio de 1,5-2:1 aproximadamente.

Naturalmente, la reacción (I) es favorecida utilizando mayores cantidades de carbono y de FeCl_2 y esta práctica será ventajosa en muchos casos, v.g. en operaciones de laboratorio donde el aspecto económico no tiene una importancia especial. Sin embargo, para la mayoría de los fines comerciales, será conveniente, por consideraciones de precio de coste, trabajar lo más cerca posible de las relaciones molares mínimas establecidas.

30 Sin embargo, independientemente de la eficacia de

419812



1 conversión, y esencialmente independiente de la temperatura
sobre un intervalo de unos 950° hasta 1400°C, no se observa
ninguna tendencia apreciable a la formación de cloruros de
hierro; es decir, el FeCl₂ atacará selectivamente al cons-
5 tituyente titanio más que al constituyente hierro.

Entre las técnicas para efectuar la reacción (I) de
acuerdo con esta realización, una de ellas implica el uso de
FeCl₂ en fase de vapor y la otra el uso de FeCl₂ en fase fun-
dida. Los Ejemplos 1 y 2 dados más adelante representan estas
10 técnicas respectivamente.

En la técnica ilustrada en el Ejemplo 1, se vaporiza
el FeCl₂ (p.f. 677°C y p.e. 1026°C) y se pone en contacto con
una mezcla de mineral y carbono en un reactor. El TiCl₄ que
se forma se separa, por ejemplo, mediante un gas inerte de
15 purga y se condensa. Si se desea, la mezcla de mineral/carbo-
no puede ser calentada primero a una temperatura de 500°C
o más, fuera del contacto con FeCl₂, para iniciar cierta re-
ducción previa, fundamentalmente del hierro. Aunque la re-
ducción previa introduce una etapa extra en el proceso, no
20 obstante puede ser ventajosa como se indicará más adelante.

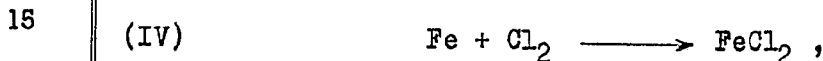
En la técnica ilustrada en el Ejemplo 2, el FeCl₂,
el mineral y el carbono se calientan juntos en el mismo
reactor para formar una masa fundida. Si la temperatura está
comprendida entre unos 950° y 1026°C, la reacción transcurre
25 aparentemente en fase fundida. Por encima de 1026°C, el
FeCl₂ tiene tendencia a hervir y la reacción se producirá
por lo menos parcialmente en fase de vapor. Sin embargo, si
se desea, puede mantenerse una masa de reacción sólida/líquida
a temperaturas superiores a 1026°C mediante la inclusión
30 de una sal, por ejemplo un cloruro de metal alcalino o de

419812



1 metal alcalino-térreo, que actúa elevando el punto de ebullición. El cloruro sódico y el cloruro potásico son sales especialmente preferidas para este fin debido a su disponibilidad, pero pueden utilizarse otras sales siempre que su punto
5 de fusión sea inferior a 950°C y que no hiervan ni se descompongan a la temperatura de reacción empleada. La cantidad de sal empleada influirá en el grado de aumento del punto de ebullición de la masa. Normalmente, debe constituir del 10 al 90 % del peso del contenido del reactor.

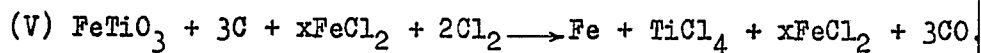
10 Independientemente de la técnica empleada, esta realización es fácilmente susceptible de ser puesta en práctica sobre una base cíclica continua. Así, separando la porción de hierro metálico obtenida a partir del FeCl₂, puede hacerse reaccionar con cloro gaseoso de acuerdo con la reacción:



seguido de reciclado del cloruro ferroso así producido.

Realización de la cloración con FeCl₂/Cl₂

20 En la realización en la que se utiliza Cl₂ en combinación con FeCl₂ como agente de cloración, puede darse la siguiente reacción generalizada para la cloración del constituyente titanio mientras el hierro se reduce a hierro metálico:



De nuevo, sin embargo, se considera que el mecanismo incluye la reacción (III) anterior; es decir, se emplean condiciones mediante las cuales se aprovecha el hecho de que el FeCl₂ reacciona con el titanio con preferencia sobre el hierro y el Cl₂ adicional sirve solamente como agente de cloración auxiliar para producir FeCl₂. En la reacción (V), el
30



419812

1 símbolo x representa un número que no es inferior a 1,0 aproximadamente, de manera que el cloro molecular proporcione no más de 4 átomos de cloro por mol de FeCl_2 .

5 Para cada valor de x puede determinarse una temperatura óptima, T_p , a la cual la reacción da lugar a una pérdida mínima del hierro del mineral, es decir como cloruro de hierro. Por ejemplo, si x es 2, de manera que se encuentren presentes 2 moles de FeCl_2 y de Cl_2 por átomo de titanio en una cierta cantidad de mineral de ilmenita no reducido, se
10 ha establecido que la T_p se encuentra en un valor de unos 1225°C . Otros detalles relativos a la relación entre x y T_p serán dados más adelante al referirnos a las Figuras 5 y 6.

15 Como resulta evidente de la reacción (V), no es posible conseguir una reacción esencialmente completa a no ser que la relación atómica de carbono a oxígeno en el mineral sea de 1:1 como mínimo. Aunque también aparentemente se requerirían como mínimo 4 átomos de cloro procedentes del agente de cloración para la reacción con cada átomo de titanio del mineral, en realidad se requieren de 3 a 4 átomos ya que,
20 como se ha mencionado anteriormente, con frecuencia se produce algo de TiCl_3 . Es preferible mantener estas condiciones constantemente durante toda la reacción.

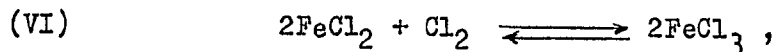
25 La cantidad de Cl_2 que se deja reaccionar con el mineral no debe ser mayor de 2 moles de Cl_2 por átomo de titanio en el mineral, es decir, cualquier cantidad de Cl_2 en exceso reaccionaría con el constituyente hierro del mineral, incluso operando a temperaturas superiores a T_p . Naturalmente, pueden introducirse cantidades mayores de Cl_2 en un reactor siempre que el tiempo de permanencia en el mismo sea
30 suficientemente corto para que la cantidad que se combina



1 químicamente con el mineral no pase de una relación molar de
2 Cl₂ por átomo de titanio del mineral. Aunque es posible
una cloración selectiva del titanio si la relación molar de
5 Cl₂ a átomos de titanio en el mineral es inferior a 2, tam-
bién es posible que se produzca un consumo neto de parte del
FeCl₂ de acuerdo con la reacción (I). Si la cantidad de FeCl₂
se volviera indebidamente baja en presencia de Cl₂, entonces
se produciría la cloración del hierro. Por ello, la relación
de 2 moléculas de Cl₂ por átomo de titanio en el mineral re-
10 presenta una relación de operación teóricamente óptima.

Quando la reacción (V) se efectúa de tal manera que
los valores de x y T_p garantizan una cloración selectiva del
constituyente titanio del mineral, se observará que no hay
consumo ni producción netos de FeCl₂. En efecto, por cada
15 2 moles de FeCl₂ consumidos en la producción de 1 mol de
TiCl₄ de acuerdo con la reacción (III), se producen 2 moles
de FeCl₂ a partir de hierro y Cl₂ de acuerdo con la reacción
(IV). Esto es especialmente significativo porque en términos
prácticos significa que pueden seleccionarse unas condicio-
20 nes de operación previamente determinadas que permitan man-
tener una cantidad fija de FeCl₂ mientras que el Cl₂, produc-
to químico industrial muy extendido, es el único reactivo que
tiene que ser suministrado a una mezcla de mineral/carbono.

Como se sabe que el FeCl₂ y el Cl₂ están implicados
25 en una reacción de equilibrio con cloruro férrico, FeCl₃,
a temperaturas elevadas, de acuerdo con la siguiente ecua-
ción:

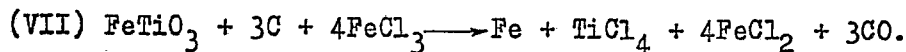


30 será evidente que también esta realización puede ponerse en
práctica utilizando FeCl₃ y que la reacción (V) puede ser

419812



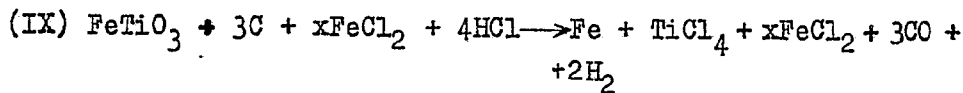
1 escrita también, por consiguiente, así:



5 La utilización de $FeCl_3$ como material de partida puede ser ventajosa teniendo en cuenta que frecuentemente se encuentra como subproducto industrial. Como su punto de ebullición es relativamente bajo, $315^{\circ}C$, puede ser empleado en fase de vapor para ponerlo en contacto con una mezcla de mineral/carbono. Esta práctica es ilustrada en el Ejemplo 3 dado más adelante. La generación de una corriente de $FeCl_3$ vaporizado, obtenido en la reacción de $FeCl_2$ y Cl_2 de acuerdo con la reacción (VI), también es totalmente practicable como se ilustrará más adelante en los Ejemplos 4-9. Resultará evidente que los procedimientos que utilizan $FeCl_3$ son fácilmente susceptibles de ponerse en práctica sobre una base cíclica continua, v.g. separando el $FeCl_2$ y reconvirtiéndolo en $FeCl_3$ mediante la reacción (VI).

15 Realización de la cloración con $FeCl_2/HCl$

20 Los comentarios relativos al uso de una combinación $FeCl_2/Cl_2$ son adecuados en gran parte, pero con ciertas diferencias que señalaremos más adelante, al correspondiente uso de una combinación $FeCl_2/HCl$. En este último caso, la reacción puede ser expresada como sigue:



25 donde x de nuevo no es inferior a 1,0 aproximadamente. Una diferencia evidente es que en el producto de la reacción aparece hidrógeno gaseoso, H_2 . Esto puede ser un inconveniente desde el punto de vista del problema asociado a la manipulación y eliminación de una mezcla de CO/H_2 .

30

419812



1 Quizá una diferencia más importante es que, cuando
se utiliza HCl, en contraste con el uso de Cl₂, la conver-
sión de HCl en TiCl₄ es incompleta. En otras palabras, la
cantidad de agente de cloración empleada para clorar una can-
5 tidad dada de mineral debe ser tal que proporcione más de
4 átomos de cloro por átomo de titanio en el mineral. Por
ejemplo, a una temperatura de 1150°C, el HCl debe suminis-
trar no menos de 6,4 átomos de cloro por átomo de titanio,
con objeto de que todo el titanio sea clorado. Desde un pun-
10 to de vista práctico relativo a un proceso cíclico continuo,
esto significa simplemente que parte del HCl debe ser reci-
clada para conseguir un resultado económico adecuado. Sin em-
bargo, la selectividad del proceso de cloración no es adver-
samente afectada.

15 Una ventaja principal del uso de HCl es que frecuen-
temente se encuentra en forma de barato gas secundario proce-
dente de otro procedimiento químico. Naturalmente, el HCl de-
be ser anhidro para proteger contra el ataque a los materia-
les de construcción.

20 Otros detalles relativos al uso del HCl se darán más
adelante en los Ejemplos 10-13 y al explicar las Figuras 9 y
10.

Otras realizaciones de cloración

25 Dentro de los límites antes descritos, pueden emplear-
se diversas combinaciones de FeCl₂, FeCl₃, Cl₂ y HCl en la
puesta en práctica del procedimiento de cloración selectiva
de la invención. Una de estas combinaciones implica el uso de
una mezcla de FeCl₂/Cl₂/HCl como se ilustrará en el Ejem-
30 plo 13. De nuevo se observa que ventajosamente el Cl₂ y/o el
HCl no deben proporcionar más de unos 4 átomos de cloro por



1 cada mol de FeCl_2 para asegurarse de que no se produce nin-
gún rendimiento neto apreciable de cloruro de hierro a par-
tir del constituyente hierro del mineral. Como ya se ha di-
cho, cualquier cantidad de FeCl_3 en el agente de cloración
5 se considera como una contribución de FeCl_2 y Cl_2 en una re-
lación molar de 1:0,5.

La fórmula FeCl_3 se utiliza en esta memoria por ra-
zones de comodidad para referirse al cloruro férrico, como
tal y en forma del conocido dímero Fe_2Cl_6 .

10

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

La invención será ilustrada además haciendo referen-
cia a los dibujos.

15

Las Figuras 1, 2, 3 y 3(a) ilustran diversas formas
de aparatos de laboratorio, presentados esquemáticamente y
no a escala, que pueden ser utilizados para poner en prácti-
ca el proceso de reducción/cloración selectiva de este inven-
to.

20

Refiriéndonos a la Figura 1, se utiliza un tipo sen-
cillo de reactor de lecho fijo, constituido por un tubo 10
de sílice alargado en el que se introduce una carga de clo-
ruro de hierro, es decir, de FeCl_2 , FeCl_3 o una mezcla de
 $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$, y una mezcla de mineral/carbono. Estos produc-
tos pueden mantenerse en sus posiciones respectivas mediante
lana de sílice 12 o un material poroso similar. Por el con-
ducto 13 entra una corriente de un gas inerte como argon,
helio o similar, que sirve como purga del sistema y contri-
buye a extraer y recoger el TiCl_4 producido. Los gases de
salida son llevados a través del conducto 14. Un calentador
u horno 15 estacionario, mostrado en la figura parcialmente
abierto, recibe y circunda al tubo de sílice alargado 10. El

25

30

419812



1 calentador, que, por ejemplo, puede ser un calentador eléc-
trico de varias secciones, estará provisto típicamente de
un par termoeléctrico u otro dispositivo, no mostrado, para
5 medir y registrar una temperatura predeterminada que debe ser
aplicada a las cargas. En funcionamiento, las cargas se in-
troducen en el tubo como se indica, se inicia el paso de gas
de purga y el tubo se inserta en el calentador suficientemen-
te para que la mezcla de mineral/carbono sea llevada a la
temperatura adecuada en primer lugar. A temperaturas infe-
10 riores a 950°C, puede iniciarse cierta reducción del mineral.
Después el tubo se inserta todavía más en el horno de manera
que la carga de cloruro de hierro se vaporiza. La inserción
lenta y continua del tubo en el horno, es decir, de izquier-
da a derecha en la figura, produce la generación de una co-
15 rriente de vapores de FeCl_2 y/o FeCl_3 , que pasan en contacto
con la mezcla de mineral/carbono. Puede encontrarse que so-
bre las paredes del tubo se condensa algo de cloruro de
hierro y/u otros materiales pero, en cualquier caso, se ob-
tiene un gas de salida que está constituido por gas inerte,
20 TiCl_4 y, posiblemente, algo de cloruro de hierro ya que nor-
malmente se utilizará en exceso con este tipo de aparato. El
gas de salida y, lo que es más importante, el constituyente
 TiCl_4 , pueden ser recogidos por cualquier medio adecuado,
no mostrado. Para este fin puede emplearse un simple siste-
25 ma de condensador en baño de hielo del tipo descrito más ade-
lante en el caso de las Figuras 2 y 3.

La Figura 2 ilustra una forma de aparato de laborato-
rio que puede ser utilizado convenientemente para efectuar la
reacción (I) empleando FeCl_2 fundido. Los principios aquí
30 implicados son fácilmente susceptibles de uso en gran escala,

419812



1 ya sea continua o discontinuamente. En este caso, el tubo de
sílice vertical 40, provisto de un agitador de sílice 41 y
un tapón 42, es rodeado en su base con un horno eléctrico 43.
Un par termoeléctrico 44 mide la temperatura aplicada al con-
5 tenido del tubo 40. La entrada 45 sirve para introducir un
gas inerte de purga. El producto gaseoso, después de haber
sido filtrado por una capa de lana de sílice 46 atraviesa el
brazo 47 de manera que el producto $TiCl_4$ es condensado por el
baño 48 de hielo y sal y recogido en el depósito calibrado
10 49. En funcionamiento, el tubo 40 recibe una carga de mine-
ral, carbono y $FeCl_2$. Puede utilizarse una sal inerte, como
cloruro potásico, en cualquier relación conveniente con el
 $FeCl_2$, preferiblemente en una relación ponderal aproximadamen-
te igual a 1:1, para suprimir la presión parcial de $FeCl_2$
15 evitando que hierva. Cuando se utiliza esta sal, se observa
cierta tendencia a obtener $TiCl_4$ con un rendimiento inferior
al estequiométrico debido a la competencia entre la reacción
(III) y la siguiente:
20 (VIII) $TiO_2 + 2C + 3/2FeCl_2 \longrightarrow 3/2Fe + TiCl_3 + 2CO$
El $TiCl_3$ forma típicamente un complejo con la sal
que tiende a quedarse con el residuo del lecho. Al lixiviar
con agua, sin embargo, este complejo es fácilmente solubili-
zado y el titanio puede ser recuperado en forma de hidrolia-
zado.
25 Al utilizar el dispositivo de la Figura 2, la carga
de ingrediente se introduce en el tubo 40 y se inicia la ca-
lefacción para llevar la temperatura hasta $950^{\circ}C$ como mínimo,
mientras se hace pasar un gas inerte a través del sistema y
se recoge $TiCl_4$ líquido en el depósito 49. Cuando se utiliza
30 la sal y la temperatura pasa de $1145^{\circ}C$, se observa la pre-

419812



1 sencia de hierro metálico en la base del reactor tubular 40.
Para una unidad de mayor tamaño, es evidente que pueden rea-
lizarse ciertas modificaciones que permitan la introducción
continua de mineral, carbono, FeCl_2 y opcionalmente sal mien-
5 tras se sacan unas corrientes separadas de TiCl_4 y hierro
fundido.

La Figura 3 muestra un reactor vertical de sílice
que puede ser utilizado para hacer reaccionar un lecho de mi-
neral y carbono en una corriente constante de FeCl_3 . El apa-
10 rato muestra lo que, a gran escala, puede realizarse en un
horno de chimenea. En este caso, el reactor, indicado en ge-
neral en 60, está constituido por una sección superior 61 y
una sección inferior 62 colocadas dentro de un horno consti-
tuido por las secciones 63, 64 y 65. En la porción inferior
15 del reactor 62, un lecho de FeCl_2 sólido se pone en contacto
con una cantidad medida de Cl_2 gaseoso que entra por el con-
ducto 66. Ambos reaccionan y los vapores de FeCl_3 resultantes
ascienden después hasta ponerse en contacto con la mezcla
de mineral/carbono.

20 También en la Figura 3, puede introducirse el gas
inerte en el conducto 67 y puede utilizarse el émbolo manual
68 para evitar obturaciones en el brazo 69 causadas por el
 FeCl_2 . La temperatura del reactor se mide mediante el par
termoeléctrico 70 y se utilizan unas capas 71 de lana de sí-
25 lice, como indica la figura, para mantener los materiales
dentro del reactor 60 y contribuir a evitar el paso de partí-
culas arrastradas del lecho. El sistema de recogida utiliza
un baño 73 de hielo y sal para recoger el TiCl_4 en el depó-
sito calibrado 74. Opcionalmente, cualquier TiCl_4 residual
30 puede ser captado mediante un condensador auxiliar 75 y un

419812



1 depósito 76.

5 Durante el funcionamiento del dispositivo de la Figura 3, el mineral y el carbono del tamaño de partícula y en las proporciones deseados se mezclan y se introducen en la sección superior del reactor 61. La sección inferior 62 está llena con una columna de FeCl_2 machacado. La humedad y las trazas de FeCl_3 pueden ser separadas del reactor aplicando calor pero por debajo del punto de ebullición del FeCl_2 mientras se mantiene una purga de argón a través del conducto 66. Después se eleva la temperatura de la sección superior, v.g. hasta 950°C o más, para iniciar la reducción previa del mineral y la liberación del TiO_2 . Esta calefacción puede proseguirse durante 1 hora o más para efectuar una reducción prácticamente completa del hierro. Durante el proceso, se forma monóxido de carbono que puede ser recogido o quemado a la salida de los gases residuales en el depósito 76. Después se inicia la cloración interrumpiendo la purga de argón e introduciendo Cl_2 al caudal deseado en el lecho de FeCl_2 . Para evitar obturaciones puede pasarse argón por el sistema en 67. Al final de una operación, se cierra el paso de Cl_2 gaseoso y se reanuda la purga de argón a través del conducto 66 para separar los cloruros volátiles. El TiCl_4 se recoge en los depósitos calibrados 74 y 76 y se analiza. El lecho que ha reaccionado se saca del tubo 60, se lava con agua y se analiza el hierro y el titanio que contiene.

25 La Figura 3(a) es una variación de la porción del reactor de un dispositivo similar al de la Figura 3, para uso cuando se desea que el agente de cloración sea FeCl_2 en combinación con Cl_2 y/o HCl . En este caso, el reactor verti-

419812



1 cal de sílice indicado en general en 80, está constituido por
una sección superior 81 y una sección inferior 82 situadas
dentro de un horno formado por las secciones 83 y 84. Una co-
rriente de Cl_2 gaseoso, en cantidad predeterminada, entra en
5 el tubo 85 y atraviesa un lecho de pequeñas partículas esfé-
ricas de hierro calientes, produciendo así una corriente de
vapores de FeCl_2 que sale por la perforación 86 situada en la
pared del tubo 85. El FeCl_2 se mezcla con una cantidad pre-
determinada de Cl_2 y/o HCl que entra en el reactor a través
10 del tubo 87 y la mezcla pasa en contacto con la mezcla de mi-
neral/carbono situada en la sección inferior 82 del reactor.
El TiCl_4 puede ser recogido como antes. A través de uno cual-
quiera de los tubos 85 y 87 o de ambos puede introducirse un
gas inerte. Unas capas 88 de lana de sílice y una frita poro-
15 sa 89 de sílice contribuyen a mantener los materiales en su
sitio dentro del reactor.

La Figura 4 ilustra la conversión de equilibrio cuan-
do el único agente de cloración es el FeCl_2 , es decir cuando
se lleva a cabo el proceso indicado en la reacción (III) uti-
lizando un exceso de TiO_2 y carbono. Aquí se ha representado
20 el porcentaje de conversión del FeCl_2 en función de la tempe-
ratura de reacción y se observa que la conversión aumenta al
aumentar la temperatura. En general, por debajo de 950°C , la
conversión es suficientemente baja para que la operación no
25 sea atractiva, mientras que por encima de 1400°C cualquier
ventaja adicional es inadecuada para compensar los mayores
costes de calefacción implicados en el proceso. Utilizando
 FeCl_2 de esta manera, el intervalo de temperatura más prácti-
co es el comprendido entre 975° y 1325°C . Se observará en la
30 Figura 4 que existe una estrecha relación entre los valores

419812



1 determinados experimentalmente y los calculados, es decir, calculados a partir de los datos de equilibrio publicados.

5 Las Figuras 5 a 10 son gráficos de las cantidades calculadas de hierro metálico que quedan en equilibrio cuando las sustancias reaccionantes son las indicadas para cada gráfico y las operaciones tienen lugar a una atmósfera de presión. Los cálculos se basan en datos termodinámicos publicados, fundamentalmente en las JANAF Thermochemical Tables, 2ª Edición, NSRDS-NBS 37, por Stull y Prophet.

10 La Figura 5 indica la selectividad del proceso de la invención cuando se emplea una combinación de FeCl_2 y Cl_2 como agente de cloración para la reacción con un mineral titanífero de acuerdo con la reacción (V). De esta forma, puede determinarse un valor de la T_p para cada valor conveniente de x (moles de FeCl_2) que se seleccione. Cuando x es 10,0, por ejemplo (por lo tanto la relación molar de FeCl_2 a Cl_2 es de 5:1), se observará que con una temperatura de reacción en el pico de la curva, T_p , que es alrededor de 1025°C , prácticamente nada del hierro del mineral se pierde como cloruro
15 férrico en lugar de ser convertido en hierro metálico, es decir, prácticamente cada mol de hierro del mineral aparece como hierro metálico en el producto. También se observará que, a temperaturas algo más bajas, solamente se produce una cloración no selectiva. Por lo tanto, es evidente que el valor de T_p representa una condición óptima ya que aumentando progresivamente las temperaturas se suele favorecer la pérdida de hierro metálico. Cuando x es 4,0, la relación molar de FeCl_2 a Cl_2 es de 2:1, es decir la obtenida cuando se utiliza FeCl_3 como fuente del agente de cloración, en cuyo caso la
20 T_p vale alrededor de 1125°C . Para este caso un intervalo de
25
30

419812

1902



1 operación preferido es el comprendido entre 1100° y 1250°C .

5 Cualquier reducción química del mineral antes del contacto con el FeCl_2 y el Cl_2 ejercerá habitualmente un efecto de desplazamiento de las curvas de manera que se producen valores de T_p más bajos. Esto es demostrado en la Figura 6 para el sistema previamente reducido $\text{Fe} + \text{TiO}$. Así, cuando x es 4,0, la T_p aparece ahora a unos 1025°C , es decir casi 100° por debajo del mineral no reducido, como describe la Figura 5. El ahorro que supone una T_p más baja con el mineral previamente reducido es, naturalmente, por lo menos compensado en parte por el coste de la fase de calefacción independiente. Se sobreentiende que la fórmula TiO es una fórmula ideal utilizada para representar el óxido de titanio de todos estos minerales previamente reducidos. De hecho, habitualmente se encontrarán presentes mezclas de diversos óxidos de titanio y posiblemente también carburo de titanio y, según el grado de la reducción previa, la relación atómica de $\text{Ti}:\text{O}$ puede ser esencialmente cualquier valor superior a 0,5. Por lo tanto, esta relación no tiene que ser necesariamente 1,0 como indica la fórmula TiO .

15
20
25
30 Sobre la base de los datos dados en las Figuras 5 y 6, se llega a la conclusión de que para conseguir una cloración selectiva eficaz del constituyente titanio de un mineral, sin obtener un rendimiento neto apreciable de cloruro de hierro procedente del constituyente hierro del mineral, x no debe ser inferior a 1,0 aproximadamente. En otras palabras, no debe haber más de unos 2 moles de Cl_2 (ó 4 átomos de cloro) presentes por mol de FeCl_2 . Análogamente, se llega a la conclusión de que esta selectividad requiere una temperatura comprendida aproximadamente entre 950° y 1400°C . Aunque en cier-

419812



1 tos casos pueden utilizarse cantidades menores de FeCl_2 , con-
siguiendo todavía cierto grado de ataque preferente del tita-
nio, no hay ninguna ventaja en hacerlo así, especialmente por-
que puede ser evitada cualquier pérdida del exceso de FeCl_2 .
5 En lo que se refiere a la temperatura, se sobreentiende que
aunque se ha considerado aplicable el intervalo de 950 a
1400°C, los expertos en la técnica advierten que, para cual-
quier valor dado de x a partir de 1,0 aproximadamente, existe
una temperatura mínima dentro de ese intervalo, que puede de-
10 terminarse mediante las Figuras 5 ó 6 ó sus equivalentes, que
es la que debe alcanzarse como mínimo para conseguir la se-
lectividad deseada. Como regla general, el uso de temperatu-
ras superiores a 1400°C ha resultado económicamente poco
atractivo ya que implica costes adicionales sin beneficios
15 particulares. Habitualmente se desea operar con un valor de
 x de 1,5 a 4 aproximadamente y con una temperatura compendi-
da entre 1000 y 1300°C.

De hecho, es posible, mediante un ajuste adecuado de
la relación molar de FeCl_2 a Cl_2 , operar bajo condiciones en
20 las cuales se recupera el 100 % del hierro en el mineral o
cualquier otro porcentaje deseado. Esto puede observarse en
la Figura 7 que ilustra una porción de la curva $x = 2$ de la
Figura 5, utilizando algo menos de 2 moles de Cl_2 por cada
2 moles de FeCl_2 . Como se ve en la figura, puede conseguirse
25 una recuperación prácticamente estequiométrica de todo el hie-
rro del mineral en forma de hierro metálico a una temperatu-
ra de 1240°C, utilizando un agente de cloración constituido
por 2 moles de FeCl_2 y 1,84 moles de Cl_2 o a una temperatura
de 1230°C, utilizando un agente de cloración constituido por
30 2 moles de FeCl_2 y 1,76 moles de Cl_2 . Se observará que las



419812 1902

1
5
10
15
20
25
30

otras curvas de las Figuras 5 y 6 son simplemente representativas y que, por cada una de ellas dada, existe de hecho una familia de curvas de diversas relaciones molares posibles de FeCl_2 a Cl_2 . Evidentemente la relación molar de FeCl_2 a Cl_2 es un factor clave ya que mediante su selección adecuada, y naturalmente dependiendo de las restantes condiciones como la temperatura y el grado al cual se ha reducido previamente el mineral, es totalmente práctico operar de tal forma que se recupera cualquier cantidad deseada del hierro del mineral en forma de hierro metálico, mientras el titanio es clorado para dar TiCl_4 y TiCl_3 .

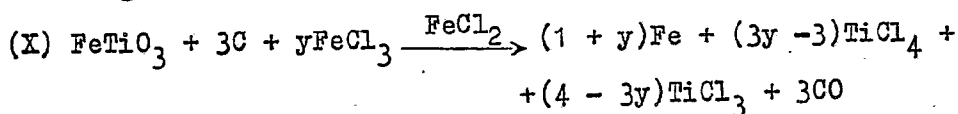
Con respecto a la Figura 7, se observará que cuando $y = 1,76$, prevalecen unas condiciones por encima de una temperatura de 1230°C en las cuales la cantidad de hierro metálico recuperado es en realidad mayor que la cantidad inicialmente presente en el mineral. Esto es debido a que una parte del FeCl_2 del agente de cloración es consumida bajo estas condiciones, es decir, es convertida en hierro metálico sin que se forme la cantidad correspondiente de FeCl_2 . Aunque en muchas operaciones puede ser preferible operar bajo condiciones tales que el nivel de FeCl_2 permanezca constante, es decir, de manera que no tenga que ser producido en una operación independiente y agregado, puede haber ocasiones donde su consumo deliberado sea conveniente. Una de estas ocasiones sería cuando se dispone de FeCl_2 como residuo o como subproducto barato procedente de algún otro proceso.

Como el FeCl_3 es el equivalente de una mezcla de $\text{FeCl}_2/0,5 \text{ Cl}_2$, también resulta práctico utilizar condiciones en las cuales el FeCl_3 , v.g. el subproducto de un proceso de obtención de TiO_2 al cloruro, sea deliberadamente consumido

419812



1 en la cloración mientras la proporción de FeCl₂ permanece cons-
 tante. Esto está ilustrado en la Figura 8. Así, a una tempe-
 5 ratura de unos 1230°C ó más, el hierro del mineral, así como
 el hierro de FeCl₃, es convertido totalmente en hierro metáli-
 co utilizando un agente de cloración constituido por 2 moles
 de FeCl₂ y 1,21 moles de FeCl₃. La reacción puede escribirse
 como sigue:



10 En efecto, entonces puede realizarse una cloración
 continua del mineral para producir TiCl₄/TiCl₃ como producto
 deseado mientras que el único reactivo clorado que se suminis-
 tra al proceso es el FeCl₃.

15 Las Figuras 9 y 10 corresponden a las Figuras 5 y 6,
 es decir, utilizando mineral no reducido y mineral reducido,
 respectivamente, cuando el HCl sustituye al Cl₂ en el proceso
 de cloración selectiva de esta invención. En cada caso se
 muestra una familia de curvas para ilustrar el efecto de la
 20 variación de la relación molar de FeCl₂ a HCl. De nuevo, la
 relación empleada no debe ser inferior a 1:4 aproximadamente
 para garantizar que el constituyente titanio del mineral es
 clorado con preferencia sobre el constituyente hierro.

DESCRIPCION DETALLADA DEL PROCEDIMIENTO

25 Los materiales titaníferos empleados en la práctica
 de la invención pueden ser minerales oxidados de hierro/tita-
 nio de muy variados orígenes o pueden ser otros materiales
 que contengan óxido de hierro y óxido de titanio. Resultará
 evidente que, como el procedimiento de la invención implica
 la cloración selectiva del constituyente titanio, pueden tra-
 30 tarse fácilmente los minerales de poca calidad que contienen

419812



1 cantidades relativamente elevadas de hierro.

Por comodidad, se ha utilizado aquí la fórmula $FeTiO_3$ para describir los materiales titaníferos de interés para la puesta en práctica de esta invención. Esta es la fórmula típica adscrita a los verdaderos minerales de ilmenita, que contienen cantidades aproximadamente equimoleculares de hierro y titanio. En la práctica, puede utilizarse cualquier material titanífero siempre que contenga titanio suficiente para que su recuperación sea económicamente atractiva. Por lo tanto, los mejor empleados son los materiales que contienen por lo menos 10 % y preferiblemente por lo menos 20 % en peso de titanio. La cantidad de hierro en el material también será habitualmente del 10 % como mínimo, típicamente del 20 % en peso como mínimo, pero no existe ninguna razón práctica para no procesar minerales que contengan mucho menos hierro. Los minerales oxidados titaníferos denominados generalmente minerales de ilmenita, que contienen alrededor de 20 a 50 % de titanio y de 10 a 50 % de hierro, representan un material titanífero preferido para uso en esta invención porque son muy fácilmente asequibles a bajo precio de manera que la recuperación del titanio puede ser realizada con la máxima economía. Sin embargo, se entiende que también pueden ser tratados eficazmente, de acuerdo con la invención, los diversos tipos de minerales de ilmenita, minerales de rutilo, y residuos, incluidas las mezclas de cualquiera de estos materiales.

Se sobreentiende que las reacciones reales que se producen durante el proceso de reducción/cloración selectiva de este invento pueden ser muy complejas, dependiendo de la composición química del material titanífero empleado. En es-

419812



1 te aspecto, las reacciones indicadas en esta memoria son so-
lamente representativas de los cambios químicos primarios que
se producen y no deben ser interpretadas como excluyentes de
la posibilidad de que también se produzcan reacciones secun-
5 darias o laterales. Por ejemplo, puede suceder que algunos
otros metales del mineral sean clorados o incluso reducidos
al estado metálico.

10 En general, es conveniente que el material titanife-
ro se encuentre en forma de partículas o por lo menos porosa,
de manera que la superficie accesible sea suficiente para que
las reacciones de reducción y cloración selectiva tengan lu-
gar a velocidades razonables. Los minerales arenosos y simi-
lares, debido a su pequeño tamaño de partícula, pueden ser
utilizados típicamente como tales sin necesidad de reducir
15 más su tamaño. Sin embargo, con los minerales masivos es ge-
neralmente necesaria alguna forma de trituración, en cuyo
caso el grado y el coste de la trituración tendrán que ser
sopesados en función del grado de beneficio que recibe la ve-
locidad de reacción. Generalmente las más útiles son las par-
20 tículas del orden de 1 mm o menos. Por comodidad, un mate-
rial en partículas puede adoptar la forma de briquetas, v.g.
con carbón y aglomerantes si es necesario.

25 El material carbonoso en partículas empleado en la
práctica de esta invención puede ser carbono como tal, v.g.
hulla, carbón vegetal o coque, o puede ser cualquier otro ma-
terial que al calentarlo produzca carbono o compuestos de car-
bono en una forma adecuada para actuar como agente reductor.
Se prefieren los materiales constituidos esencialmente por
carbono, con objeto de reducir o eliminar cualquier reacción
30 secundaria. Preferiblemente, el material carbonoso también se

419812



1 utilizará en forma de partículas o por lo menos porosa, con
objeto de disponer de una gran superficie específica. Sin em-
bargo, según el aparato empleado, los polvos u otras partícu-
las de carbono de tamaño excesivamente pequeño, es decir las
5 menores de 50 micras, pueden dar lugar a un escape excesivo
de partículas del reactor. Por esta razón, las partículas de
carbono algo más grandes, es decir de 0,1 a 10 mm, son las
más útiles especialmente cuando las partículas son de carác-
ter poroso.

10 Como se ha indicado anteriormente, la relación ató-
mica de carbono del material carbonoso a oxígeno del material
titanífero debe ser por lo menos alrededor de 1:1 para la
práctica de esta invención. Un mineral previamente reducido
requerirá una cantidad de carbono menor que el mismo mineral
15 si no se hubiera reducido previamente. En cualquier caso, con
cantidades de carbono inferiores a las requeridas para la
reacción estequiométrica, la conversión de titanio en su clo-
ruro será menos que completa. En general, es preferible rea-
lizar el proceso utilizando por lo menos un exceso del 10 %
20 de carbono sobre la cantidad que sería necesaria para reac-
cionar con la totalidad del oxígeno en el mineral.

25 La cantidad total de agente de cloración empleada
en la puesta en práctica de un proceso de manufactura de esta
invención debe ser, naturalmente, suficiente para permitir la
cloración de prácticamente la totalidad del titanio conteni-
do en el mineral. Cuando solamente se produce $TiCl_4$, esto sig-
nificaría alrededor de 4 átomos de cloro por átomo de tita-
nio. Como también puede ser un producto el $TiCl_3$, la cantidad
teórica oscila entre 3 y 4 átomos de cloro por átomo de tita-
30 nio. Si no es necesario clorar todo el titanio presente, por



419812 19

1 ejemplo cuando se recicla el mineral que no ha reaccionado,
las cantidades presentes pueden ser menores. Pueden utilizar-
se cantidades mayores si el grado de conversión es bajo, es
5 decir, cuando se recicla con un tiempo de permanencia en el
reactor relativamente corto.

Por razones de eficacia es conveniente, si no nece-
sario, asegurarse de que durante el proceso de reducción/clo-
ración selectiva, no hay en el reactor ni humedad ni otros
materiales que puedan consumir una parte del agente de clora-
10 ción.

El procedimiento de la invención puede ser puesto
en práctica utilizando una amplia variedad de reactores, ya
sea en forma continua o discontinua. Las operaciones en le-
cho fluído son ventajosas para un funcionamiento continuo, pe-
15 ro debe ejercerse cuidado de evitar una excesiva agregación
de las partículas. En este aspecto, el aparato ilustrado en
la Figura 2, utilizando un fundido de cloruro ferroso, con
o sin una sal, es muy ventajoso ya que puede funcionar de
forma continua utilizando medios para sacar el hierro fundido
20 que se separa.

Según el tipo de aparato empleado y la forma en que
se introducen y mezclan entre sí las diversas sustancias reac-
cionantes, no tendrán que ser mantenidas necesariamente las
proporciones requeridas de mineral, carbono y agente de clo-
25 ración aquí establecidas, durante todo el periodo que dura la
reacción. Por ejemplo, pueden proyectarse procedimientos para
la adición intermitente de uno o más materiales y/o para la
extracción y reciclado de uno o más materiales.

El procedimiento de esta invención será ilustrado me-
30 diante procesos que operan a la presión atmosférica o lige-

419812



1 ramente más alta. Sin embargo también pueden utilizarse presiones inferiores a la atmosférica o superiores.

5 Debe observarse que, independientemente de la naturaleza del aparato empleado, pueden experimentarse dificultades en la recogida de la cantidad total del $TiCl_4$ generado en el proceso. Esto es especialmente cierto en el laboratorio y en otras operaciones a pequeña escala, ya que las técnicas de condensación habituales suelen permitir la pérdida de algo de $TiCl_4$, ya sea a la atmósfera o por reacción con la humedad. Por esta razón, frecuentemente es más seguro determinar el porcentaje de titanio clorado a partir de la cantidad de titanio que queda como residuo. Las conversiones dadas en los ejemplos incluidos a continuación han sido determinadas de esta forma. Por otra parte, se puede quemar el residuo de la mezcla de mineral/carbono para eliminar por combustión el carbono y después analizar químicamente el hierro y el titanio. Los resultados obtenidos se comparan después con el análisis del mineral original. Alternativamente, el residuo puede ser sometido a separación magnética para separar el carbono y otros materiales no magnéticos de la porción de hierro/titanio, seguido de análisis de las fracciones.

15 Aunque no deseamos quedar ligados por ninguna explicación específica de la base teórica del procedimiento de esta invención, las características y reacciones más importantes parecen ser las siguientes: El mineral titanífero es reducido en primer lugar a hierro metálico y óxido de titanio trivalente, siendo el agente reductor activo el CO. El carbono inicia esta reducción y su presencia en gran proporción garantiza la reducción al estado trivalente de la totalidad del titanio en algún momento. Esta reducción del óxido de

20

25

30

419812



1 titanio al estado trivalente es necesaria para permitir la
reacción con el FeCl_2 . El óxido de titanio trivalente es clo-
rado mediante esta reacción con FeCl_2 e indudablemente con
5 otros compuestos que contienen cloro. Sin embargo, el FeCl_2
no ataca al hierro del mineral. El Cl_2 y/o el HCl reaccionan
con una parte del hierro metálico para regenerar el FeCl_2 y
mantenerlo en un alto nivel.

La invención es ilustrada además mediante los si-
guientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes se
10 dan en peso salvo indicación en contrario. Debe considerarse
que los valores dados para el TiO_2 y el Fe total en los aná-
lisis del mineral tienen una precisión de $\pm 2\%$, debido a las
variaciones de una muestra a otra. Los tamaños de partícula
se refieren a los tamaños de los tamices de las normas esta-
15 dounidenses.

EJEMPLO 1

Una muestra de 30,0 g de ilmenita del lago Allard
(cuyo análisis da 39 % de TiO_2 , 44 % de Fe total y pequeñas
20 cantidades de MgO , Al_2O_3 y SiO_2) se muele hasta un tamaño de
-325 mallas, se mezcla con un peso igual de carbono seco en
partículas y se introduce en un tubo de sílice alargado de
42 mm de diámetro interno, como muestra la Figura 1. La mez-
cla, que llena toda la sección del tubo, se mantiene en su
sitio con lana de sílice.

25 El carbono es un carbón vegetal corriente de labo-
ratorio (vendido por Fisher Scientific Company, Fair Lawn,
New Jersey, EE.UU., bajo el nombre comercial de carbón activo
Darco G-60). Se caracteriza por un diámetro de partícula mu-
cho menor de 400 mallas y una superficie específica del orden
30 de $650 \text{ m}^2/\text{g}$.

419812



1 Después se extienden sobre el fondo del mismo tubo,
entre capas de lana de sílice como muestra la Figura 1,
250,0 g de FeCl_2 anhidro. La relación atómica calculada de
carbono a oxígeno (en el mineral) es de 4,3 y la relación mo-
5 lar de FeCl_2 a Ti (en el mineral) es de 13,6.

 Después el tubo se inserta en un horno de dos sec-
ciones de manera que la carga de FeCl_2 se calienta a unos
507 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar la humedad mientras que la mezcla de mine-
ral/carbono se encuentra solamente a unos 200 $^{\circ}\text{C}$. Después se
10 saca parcialmente el tubo y se eleva la temperatura del hor-
no. La sección inicial, donde se vaporiza el FeCl_2 , se encuen-
tra a unos 1049 $^{\circ}\text{C}$ mientras que la sección siguiente, donde se
produce la cloración, está a unos 1153 $^{\circ}\text{C}$. En este momento el
 FeCl_2 está fuera del horno mientras que la mezcla de mineral/
15 carbono se encuentra a unos 1153 $^{\circ}\text{C}$. Después el tubo se intro-
duce gradualmente en el horno a lo largo de un periodo de
120 minutos (de izquierda a derecha en la Figura 1) para pro-
ducir una corriente de vapores de FeCl_2 .

 Durante el proceso de calefacción, se hace pasar a
20 través del tubo una corriente de argon gaseoso, a título de
purga, a un caudal de unos 205 cc/minuto, medido a la tempe-
ratura ambiente. Al final de la operación, se utiliza la co-
rriente de argon para liberar el lecho residual de mineral/car-
bono de los cloruros gaseosos. Durante la operación, el gas
25 que sale del tubo se enfría mediante un baño de hielo para
condensar el TiCl_4 en un depósito calibrado en forma de líqui-
do esencialmente puro.

 El residuo del lecho, después de calcinado a unos
900 $^{\circ}\text{C}$ al aire, pesa 40,9 g y contiene 27,6 g de Fe y alrede-
30 dor de 1,5 g de TiO_2 . Se calcula que el 87,4 % del titanio

419812



1 del mineral ha sido clorado. (Aunque la cantidad de titanio
recogida como $TiCl_4$ es algo menor, esto es debido solamente
a la ineficacia del dispositivo de recogida). También se
5 calcula que nada de hierro del mineral ha sido clorado (con-
siderando el contenido inicial de hierro en el mineral, el
hierro producido como resultado de la reacción (III) y la
cantidad de hierro en el lecho residual calcinado).

Es evidente que ha tenido lugar una cloración se-
lectiva del titanio contenido en el mineral, quedando el hie-
10 rro original en forma de residuo de hierro metálico.

EJEMPLO 2

Una muestra de 200,0 g de $FeCl_2$ anhidro purificado,
200,0 g de KCl, 50,0 g de ilmenita molida del lago Allard
15 como la descrita en el Ejemplo 1 y 50,0 g de carbono, tam-
bién como el descrito en el Ejemplo 1, se mezcla en un mor-
tero con su mano y se introduce en un reactor de sílice como
el mostrado en la Figura 2. Después la temperatura de la mez-
cla se eleva mientras se mantiene una purga con argón a un
caudal de 125 cc/minuto, medido a la temperatura ambiente.

20 La mezcla presenta una relación atómica de carbón-
no a oxígeno (en el mineral) de 4,3 y una relación molar de
moles de $FeCl_2$ a átomos de Ti (en el mineral) de 6,5.

Inicialmente se calienta hasta que, a una tempera-
25 tura inferior a $800^{\circ}C$, el KCl y el $FeCl_2$ forman una masa fun-
dida. Después se pone en marcha el agitador y la temperatura
se eleva hasta $1305^{\circ}C$ a lo largo de 2 horas y se mantiene en
ese valor durante otras 2 horas. Durante la calefacción, parte
del $FeCl_2$ se vaporiza pero se condensa sobre las paredes
30 frías del reactor y por lo tanto es devuelta al fundido sali-
no. Los vapores de $TiCl_4$ que se forman son extraídos para ser

419812



1 condensados en un separador frío. Parte del titanio clorado es retenido en la masa fundida en forma de $TiCl_3$, ya sea como tal o como un complejo con el KCl. El hierro metálico conteniendo carbono fundido se recoge en el fondo del reactor.

5 Al enfriar, el hierro metálico se separa físicamente del fundido salino. De esta manera se obtienen 40,9 g de un metal que contiene 96 % de Fe y 0,16 % de Ti. Sobre la base de la cantidad de hierro en la carga mineral inicial y la cantidad de $FeCl_2$ convertida en hierro metálico, se calcula que más del 80 % del titanio contenido en el mineral ha sido clorado. (El análisis del hierro no proporciona un valor más preciso porque se observan como productos de reacción $TiCl_4$ y $TiCl_3$).

10 Independientemente de la forma del cloruro de titanio, es evidente que ha tenido lugar una cloración selectiva del titanio contenido en el mineral.

EJEMPLO 3

15 Una muestra de 50,0 g de ilmenita del lago Allard (cuyo análisis da 37 % de TiO_2 , 44 % de Fe total y pequeñas cantidades de MgO , Al_2O_3 y SiO_2 , molida hasta un tamaño de de -325 mallas) se mezcla en un molino de rodillos con 41,4 g de carbono (como el empleado en el Ejemplo 1) y se introduce en un tubo de sílice alargado de 42 mm de diámetro interno, como el descrito en el Ejemplo 1 y en la Figura 1. La relación atómica de carbono a oxígeno (en el mineral) es de 3,6.

20 La reacción de reducción/cloración selectiva se lleva a cabo a $1150^{\circ}C$ empleando 201,4 g de $FeCl_3$ anhidro bisublimado (por lo tanto, una relación molar de $FeCl_3$ a Ti de 5,4, que es superior a la relación molar de 4:1 teórica-

30

419812



1 mente requerida utilizando FeCl_3) que es vaporizado e intro-
ducido en la cámara de reacción durante un periodo de 120 mi-
5 nutos, mediante una corriente de argon dosificada a aproxi-
madamente 450 cc/minuto, medidos a la temperatura ambiente.
El producto gaseoso se recoge por enfriamiento y condensa-
ción. Al final de la operación, se utiliza la corriente de
argón para liberar el lecho residual de mineral/carbono de
los cloruros gaseosos.

El lecho residual de mineral/carbono, que pesa
10 45,9 g, se separa magnéticamente en dos fracciones. Se anali-
za la fracción magnética, que pesa 24,2 g, y se encuentra
que contiene 89,80 % de Fe, 1,13 % de TiO_2 y pequeñas canti-
dades de SiO_2 , MgO y Al_2O_3 , siendo el resto principalmente
carbono. La fracción no magnética, principalmente carbono que
15 no ha reaccionado, se calcina a unos 900°C dejando un resi-
duo que pesa 0,30 g y contiene 23,75 % de Fe y 28,83 % de
 TiO_2 . A partir del hierro total en el residuo del lecho,
magnético y no magnético, se calcula que en el proceso se han
clorado con éxito 18,12 g de TiO_2 (que representa el 98 % de
20 todo el titanio contenido en el mineral). Un total de 21,80 g
de Fe (99 % del Fe del mineral) queda como hierro metálico.
La recuperación de TiCl_4 no es completa debido a que el en-
friamiento de los gases que salen es insuficiente, pero to-
25 davía se recupera más del 86 % del Ti del mineral, es decir,
se recogen 22,2 cc de TiCl_4 en forma de líquido esencialmen-
te puro.

De nuevo se ha producido una cloración selectiva
del titanio, altamente eficaz, en este caso utilizando
30 FeCl_3 como material de partida.

419812



EJEMPLO 4

1 El aparato empleado es del tipo descrito en la Fi-
gura 3. El reactor es un tubo de sílice de 42 mm de diámetro
interno. En primer lugar se introduce en la sección inferior
5 del reactor un exceso de FeCl_2 sólido en partículas. Después
en la sección superior se introducen tres capas sucesivas co-
mo sigue: Una capa inferior de 5,0 g de carbono (como el em-
pleado en el Ejemplo 1), una capa central constituida por una
mezcla de 50 g de ilmenita del lago Allard (cuyo análisis da
10 37 % de TiO_2 , 44 % de Fe total y pequeñas cantidades de MgO ,
 Al_2O_3 y SiO_2 , molida hasta un tamaño de -325 mallas) y 50 g
del mismo carbón que antes y una capa superior de 10 g de car-
bono con un tamaño de partícula grosero, para contribuir a
evitar el arrastre de partículas del reactor.

15 Mientras se hace pasar a través de los lechos de
 FeCl_2 y de mineral/carbono una purga de argon a un caudal de
aproximadamente 110 cc/minuto, medido a la temperatura am-
biente, se realiza una reducción inicial durante unas 2 ho-
ras. Esto se hace antes de iniciar el paso de Cl_2 . Durante
20 este tiempo, la temperatura de la sección superior del reac-
tor se mantiene en unos 1150°C , mientras el lecho de FeCl_2
en la sección inferior se mantiene a unos 500°C . Una vez ter-
minado el periodo de reducción de 2 horas, se interrumpe la
purga de argon a través de los lechos y en su lugar se inicia
25 el paso de Cl_2 . De esta manera se forma FeCl_3 que asciende
por el tubo y se pone en contacto con el lecho de mineral/car-
bono. (En otros ensayos distintos, se demuestra que el 95+ %
del Cl_2 se convierte bajo estas circunstancias en FeCl_3). Du-
rante un periodo de 70 minutos se introducen de esta forma
30

419812



1 34,7 g de Cl_2 (la cantidad estequiométrica de Cl_2 teóricamen-
te requerida para reaccionar con el constituyente titanio del
5 mineral es 32,8 g). Durante el periodo de cloración, se hace
pasar argon por la parte superior del reactor a un caudal de
unos 200 cc/minuto, medido a la temperatura ambiente, para
contribuir a evitar la oclusión de los conductos por el
10 FeCl_2 . Como producto se recoge TiCl_4 prácticamente puro me-
diante un sistema condensador con baño de hielo.

Una vez terminada la reacción, se enfría el reactor,
10 el lecho residual se somete a una separación magnética y la
fracción no magnética se calcina al aire a unos 900°C para
eliminar el carbono. La cantidad total de hierro en las frac-
ciones magnética y no magnética combinadas es de 21,7 g, lo
que corresponde a alrededor del 98 % del hierro total del mi-
15 neral. Por lo tanto se ha perdido menos del 2 % del hierro,
por ejemplo por cloración o por arrastre en los gases. Las
fracciones combinadas contienen también menos de alrededor de
0,1 g de titanio o menos del 1 % del titanio del mineral. Por
lo tanto, se ha clorado alrededor del 99 % del Ti del mineral.
20 Durante el proceso, se recogen 21,5 cc de TiCl_4 . Esta canti-
dad representa el 84 % del titanio contenido en el mineral.

Es evidente que ha tenido lugar una cloración selecti-
va muy eficaz del titanio.

EJEMPLOS 5-9

25 El aparato es del tipo mostrado en la Figura 3 y prác-
ticamente igual al empleado en el Ejemplo 4. El reactor es
un tubo de sílice de 42 mm de diámetro interno. En la sección
inferior del reactor se coloca un exceso de FeCl_2 sólido en
partículas (excepto en el caso del Control) mientras que en
30 la sección superior se coloca una mezcla de 25,0 g de ilmeni-



419812

1 ta de Florida (cuyo análisis da 64 % de TiO_2 y 24 % de Fe to-
tal, con pequeñas cantidades de SiO_2 y otros óxidos) y carbo-
no del tipo y en la cantidad indicados en la Tabla I. La
5 ilmenita se muele hasta el tamaño de malla indicado en la
Tabla I.

Mientras se hace pasar por la base del reactor una
purga de argon a un caudal de aproximadamente 100 cc/minuto,
medido a la temperatura ambiente, se realiza una reducción
inicial. Esta se prosigue durante unas 2 horas antes de ini-
10 ciar el paso de Cl_2 . Durante este tiempo, la temperatura de
la sección que circunda a la mezcla de mineral/carbono se
mantiene a unos $1150^{\circ}C$ ($1300^{\circ}C$ en el caso del Control) mien-
tras que el lecho de $FeCl_2$ se mantiene a unos $500^{\circ}C$.

Una vez completada la reducción, se interrumpe la pur-
15 ga de argon y se inicia el paso de Cl_2 a través del lecho
de $FeCl_2$. De esta manera se forma $FeCl_3$ que pasa a ponerse
en contacto con el lecho de mineral/carbono. En cada caso,
el caudal de Cl_2 es de 0,47 g/minuto y éste se mantiene du-
rante un periodo de 1 hora, utilizando así una cantidad es-
20 tequiométrica (calculada sobre el titanio del mineral) de
unos 28,1 g de Cl_2 . (En ensayos independientes, se demuestra
que el 95+ % del Cl_2 se convierte bajo estas circunstancias
en $FeCl_3$). Se utilizan un condensador y un condensador auxi-
liar, como se indica en la Figura 3, para recoger $TiCl_4$ esen-
25 cialmente puro.

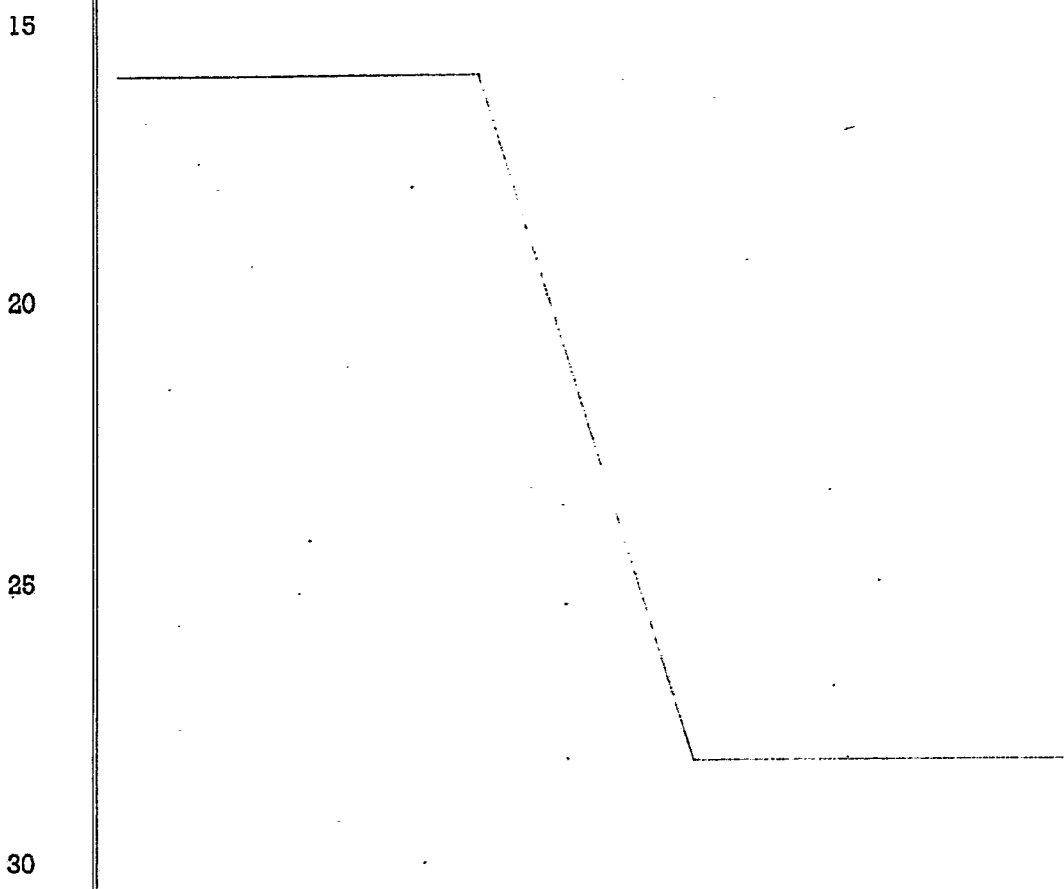
Después de pasar Cl_2 por el reactor durante 1 hora,
se interrumpe su corriente y se reanuda el paso de argon
durante 1 hora. Después se deja enfriar el reactor y el le-
cho residual se saca y analiza.

30



419812

1 Los resultados de los análisis se encuentran en la
Tabla I. Sobre la base del contenido original de hierro y
titanio en el mineral y las proporciones relativas de cada
uno de ellos en el lecho residual, se realiza el cálculo de
5 las proporciones de cada uno de ellos que han sido cloradas.
Es evidente que en el caso de los Ejemplos 5 a 9, ha tenido
lugar una cloración muy selectiva del titanio contenido en
el mineral. En el caso del Control utilizando Cl_2 como agente
de cloración y una cantidad de carbono inferior a la este-
10 quiométrica con respecto al oxígeno del mineral, se observa
que prácticamente la totalidad del hierro y solamente al-
rededor de la mitad del titanio son clorados, a pesar de la
temperatura más alta.



419812

TABLA I

419812

Proporciones relativas de Fe y Ti en el lecho residual y % clorado de Fe y Ti del mineral

Ej.	Mineral (tamaño de malla)	Carbón		Temp. °C	Proporciones relativas de Fe y Ti en el lecho residual		% clorado de Fe y Ti del mineral	
		Tamaño de malla	Tipo		Fe	Ti	Fe ^{xxxx}	Ti
5	-325	<400	Como en el Ej. 1	1150	94	6	0	91
6	-325	80/120	Coque de petróleo	1150	98	2	0	97
7	-325	80/120	coque a base de hulla	1150	96	4	0	91
8	-325	80/120	Coque de petróleo	1150	92	8	0	82
9	80/120	80/120	coque de petróleo	1150	86	14	0	83
Control	-325	<400	Como en el Ej. 1	1300	2	98	99	49

* Calculado sobre el oxígeno en el mineral.

xx Se omite el FeCl₂, la cantidad de Cl₂ es la misma a 28,1 g.

xxxx Para los Ejemplos 5-9, los lechos residuales en realidad presentan un aumento neto de hierro procedente del agente de cloración, porque las reacciones son interrumpidas antes de haberse completado.

1

5

10

15

20

25

30

419812

TABLA I

Ej.	Mineral (tamaño de malla)	Carbono			Agente de cloración	Temp °C
		Tipo	Tamaño de malla	% del va- lor este- quiométrico*		
5	-325	Como en el Ej. 1	<400	120	FeCl ₃	1150
6	-325	Coque de petróleo	80/120	400	FeCl ₃	1150
7	-325	coque a ba- se de hulla	80/120	400	FeCl ₃	1150
8	-325	Coque de petróleo	80/120	200	FeCl ₃	1150
9	80/120	coque de petróleo	80/120	400	FeCl ₃	1150
Con- trol	-325	Como en el Ej. 1	<400	58	Cl ₂ **	1300

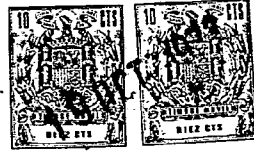
* Calculado sobre el oxígeno en el mineral.

** Se omite el FeCl₂, la cantidad de Cl₂ es la misma a 28,1 g.

*** Para los Ejemplos 5-9, los lechos residuales en realidad present: agente de cloración, porque las reacciones son interrumpidas ant

1
5
10
15
20
25
30

12



419812

TABLA I

% del va- lor este- quiométrico	Agente de clora- ción	Temp. °C	Proporciones relati- vas de Fe y Ti en el lecho residual		% clorado de Fe y Ti del mine- ral	
			Fe	Ti	Fe ***	Ti
120	FeCl ₃	1150	94	6	0	91
400	FeCl ₃	1150	98	2	0	97
400	FeCl ₃	1150	96	4	0	91
200	FeCl ₃	1150	92	8	0	82
400	FeCl ₃	1150	86	14	0	83
58	Cl ₂ **	1300	2	98	99	49

neral.

Cl₂ es la misma a 28,1 g.

residuales en realidad presentan un aumento neto de hierro procedente del acciones son interrumpidas antes de haberse completado.

419812



EJEMPLOS 10-13

1 La cloración se realiza en estos ejemplos utilizando
una combinación de FeCl_2/HCl o $\text{FeCl}_2/\text{HCl}/\text{Cl}_2$. En cada caso,
se emplea una mezcla de mineral/carbono constituida por 25,0 g
5 de ilmenita de Florida (sin moler y cuyo análisis da 65 % de
 TiO_2 y 22 % de Fe total, con pequeñas cantidades de SiO_2 y
otros óxidos) y 26,3 g de coque de petróleo (400 % de la can-
tidad estequiométrica, tamaño de malla 80/120).

10 El aparato empleado es el descrito en relación con
las Figuras 3 y 3a. El diámetro externo del tubo de sílice es
de 30 mm en la región donde se encuentra la mezcla de mineral/
carbono. Las esferas de hierro tienen un diámetro de unos
3 mm y están constituidas por acero al cromo.

15 En todos los casos la carga de mezcla de mineral/car-
bono es pre-reducida en primer lugar mientras se mantiene una
purga de argón a través del reactor de aproximadamente 200 cc/
minuto, medidos a la temperatura ambiente. Esta purga se con-
tinúa durante unas 2 horas antes de iniciar el paso de Cl_2 y
HCl. Durante la reducción previa y la cloración subsiguiente,
20 la sección inferior del horno se mantiene a 1150°C mientras
la sección superior del mismo se mantiene a 1100°C .

25 Una vez completada la reducción, se interrumpe el
paso de la purga de argón. Después se inicia el paso de Cl_2
a través del lecho de partículas de hierro y a través del tu-
bo externo se inicia el paso de HCl o de una mezcla de Cl_2 /
HCl, según indica la Tabla II, seleccionándose los caudales de
cada uno de ellos para completar la adición de agente de clo-
ración en 1 hora aproximadamente. (En ensayos independientes,
se demuestra que el 95+ % del Cl_2 que atraviesa el lecho de
30 partículas de hierro se convierte bajo estas circunstancias



419812

1 en FeCl₂). La recogida del TiCl₄ producido se efectúa por condensación como antes.

5 Una vez completado el paso a través del reactor de la cantidad de agente de cloración indicada en la Tabla II, se reanuda durante 1 hora el paso de argón. Después se deja enfriar el reactor y el lecho residual se saca y analiza.

10 Los resultados de los análisis también se encuentran en la Tabla II. Sobre la base de los contenidos originales de hierro y titanio en el mineral y de las proporciones relativas de cada uno de ellos en el lecho residual, se realiza el cálculo de las proporciones de cada uno que han sido cloradas. Es evidente que en el caso de los Ejemplos 10-13 ha tenido lugar una cloración altamente selectiva del titanio contenido en el mineral.

15

TABLA II

Ej.	Agente de cloración, moles por átomo de titanio en el mineral			% clorado de Fe y Ti del mineral	
	HCl moles	Cl ₂ moles	FeCl ₂ moles	Fe*	Ti
20 10	6,47	0	3,17	0	100
11	6,47	0	2,76	9	93
12	7,45	0	8,18	0	98
13	2,70	1,35	4,20	6	89

25

* Los lechos residuales en los Ejemplos 10 y 12 presentan en realidad un aumento neto de hierro procedente del agente de cloración, porque las reacciones se interrumpen antes de ser completas.

30

419812



1

EJEMPLO 14

5

En este ejemplo se realiza una cloración a alta temperatura utilizando una combinación de FeCl_2 y Cl_2 . El aparato, así como las cantidades y composición de la mezcla de mineral/carbono, son los mismos que en los Ejemplos 10-13.

10

De nuevo la carga de mezcla de mineral/carbono se somete en primer lugar a una reducción previa durante unas 2 horas, mientras se mantiene a través del reactor una purga de argon de aproximadamente 200 cc/minuto, medida a la temperatura ambiente. Durante la reducción previa y la cloración subsiguiente, la sección inferior del horno se mantiene a 1285°C mientras la sección superior del mismo se mantiene a 1100°C .

15

Una vez completada la reducción, se interrumpe la purga de argon. Se inicia el paso de Cl_2 a través del lecho de partículas de hierro y también se inicia el paso independiente de Cl_2 a través del tubo exterior, siendo seleccionados los caudales de manera que se complete la adición de agente de cloración en 1 hora aproximadamente. El agente de cloración, en total, está constituido por 1,88 moles de Cl_2 y 1,50 moles de FeCl_2 . La recogida del TiCl_4 producido se efectúa por condensación como antes.

20

25

Una vez completado el paso de agente de cloración a través del reactor, se reanuda el paso de argon durante 1 hora. Después se deja enfriar el reactor y el lecho residual se saca y analiza.

30

Sobre la base del contenido original de hierro y titanio en el mineral y las proporciones relativas de cada uno de ellos en el lecho residual, se realiza el cálculo de las proporciones de cada uno que han sido cloradas. Así, se en-

419812



1950

1 cuenta que el 91 % del titanio del mineral ha sido clorado
y que solamente se ha clorado el 7 % del hierro original con-
tenido en el mineral. De nuevo ha tenido lugar una cloración
selectiva muy eficaz.

5

EJEMPLO 15

El procedimiento es exactamente el mismo descrito en
el Ejemplo 14, a excepción de que el agente de cloración es-
tá constituido por 0,612 moles de Cl_2 y 2,92 moles de $FeCl_2$,
que es equivalente a 1,70 moles de $FeCl_2$ más 1,22 moles de
10 $FeCl_3$. Estas condiciones se seleccionan de manera que delibe-
radamente quede en el lecho residual, después de la clora-
ción, una cantidad de hierro superior al hierro presente en
el propio mineral.

15

En este caso, los análisis del lecho residual indi-
can una cantidad de hierro metálico que es equivalente al
337 % del hierro originalmente contenido en el mineral, Por
lo tanto, esto representa un medio eficaz de consumir $FeCl_3$
de tal manera que se recupera como hierro metálico mientras
que el cloro que contiene se utiliza para clorar el titanio.
20 En el transcurso del proceso, el 91 % del titanio del mine-
ral es realmente clorado.

20

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

25

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la cloración del constitu-
yente titanio de un material titanífero sin obtener un rendi-
miento neto apreciable de cloruro de hierro procedente del
constituyente hierro de dicho material, que consiste en poner
en contacto íntimo dicho material con un agente de cloración,

30

N



1938

1 a una temperatura elevada de 950° a 1400°C y en presencia de
un reductor carbonoso, estando constituido dicho agente de
cloración por FeCl₂ con o sin otro u otros compuestos clora-
dos del grupo formado por Cl₂ y HCl, presentando el agente
5 de cloración una relación no superior a 4 aproximadamente en-
tre los átomos de cloro proporcionados por el total de los
otros compuestos clorados y los moles de FeCl₂, siendo 1
como mínimo la relación atómica entre el carbono de dicho re-
ductor carbonoso y el oxígeno de dicho material.

10 2. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el material titanífero contiene más de alrededor del 10 %
en peso de titanio y de hierro.

15 3. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el material titanífero es un mineral oxidado que contiene
alrededor de 20 a 50 % en peso de titanio.

4. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el material carbonoso es carbono.

20 5. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la reacción se lleva a cabo hasta clorar por lo menos al-
rededor del 75 % en peso del titanio contenido en el mate-
rial titanífero.

25 6. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de la reacción se lleva a cabo hasta convertir por lo menos
alrededor del 90 % en peso del hierro del material titaní-
fero en hierro metálico.

7. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el agente de cloración es FeCl₂.

8. Un procedimiento según la Reivindicación 1, don-
de el agente de cloración es FeCl₃.

30

419812



1

9. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 y Cl_2 .

10. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 y HCl .

5

11. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 , Cl_2 y HCl .

12. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde la relación atómica de cloro total en el agente de cloración a titanio en el material titanífero es alrededor de 4 como mínimo.

10

13. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el material titanífero ha sido previamente reducido antes de ponerlo en contacto con el agente de cloración.

15

14. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 y Cl_2 y la temperatura está comprendida aproximadamente entre 1000 y 1300°C.

20

15. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 y Cl_2 , en una relación molar de 0,75:1 a 2:1 y la temperatura está comprendida aproximadamente entre 1000 y 1300°C.

25

16. Un procedimiento según la Reivindicación 1, donde el agente de cloración es una mezcla de FeCl_2 y FeCl_3 y la reacción se lleva a cabo hasta producir una cantidad de hierro metálico superior a la contenida en el material titanífero.

M

30

17. Se reivindica por último como objeto que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita UN PROCEDIMIENTO PARA LA CLORACION DEL CONSTITUYENTE TITANIO DE UN MATERIAL TITANIFERO



419812 198

1

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de cuarenta y ocho páginas mecanografiadas y dibujos que se acompañan.

5

Madrid, 19 de Octubre 1.973

BERNARDO UNGRIA

p.p.

10

15

20

25

30

419812

FIG. 4

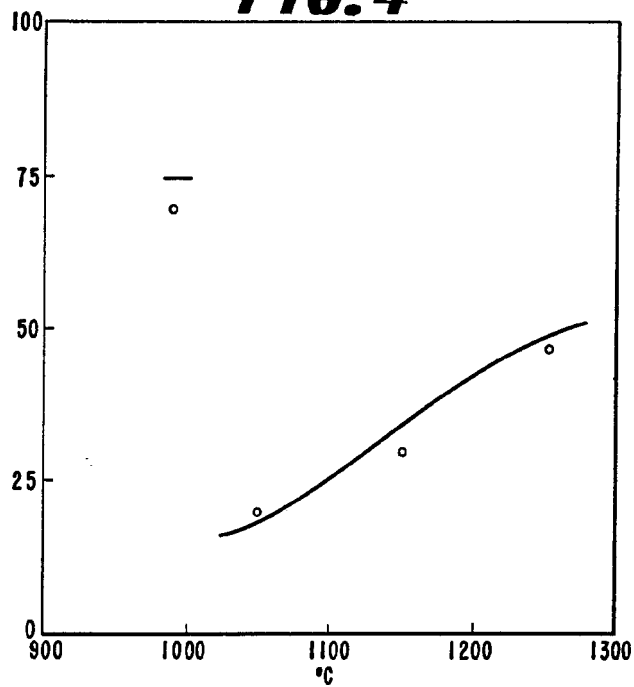
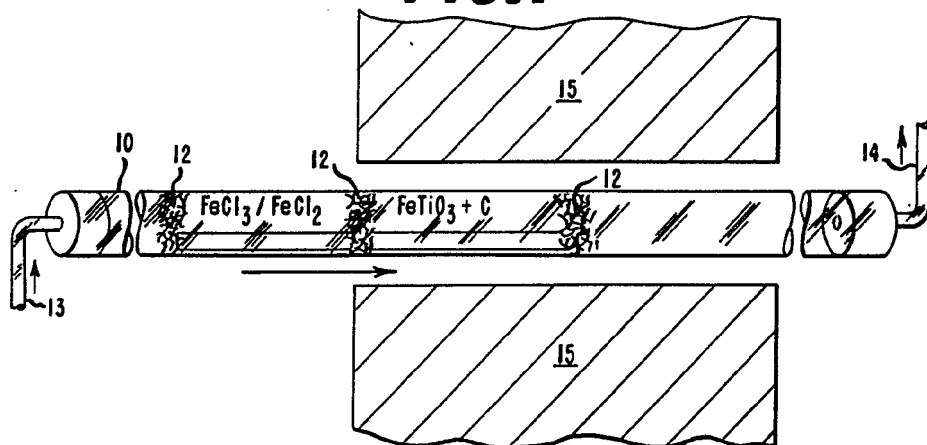


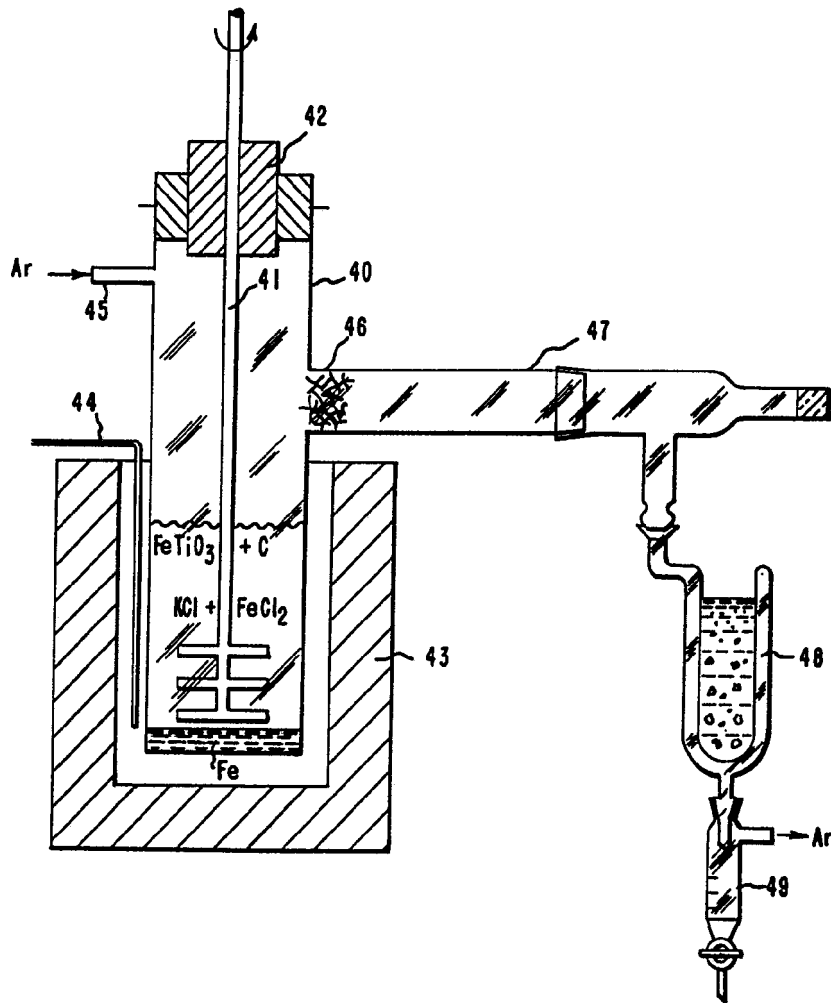
FIG. 1



ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 DE Octubre DE 1973
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

419812
419812

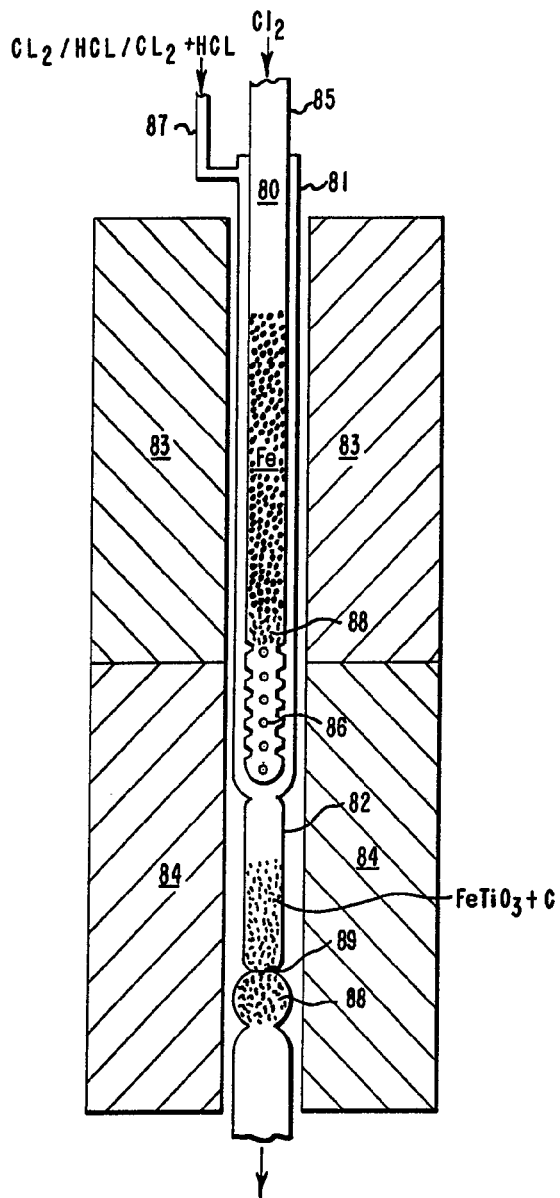
FIG. 2



ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 DE Octubre DE 1923
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

419812

FIG. 3a



ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 DE Octubre DE 19 73
BERNARDO UNGRÍA
P. P.

419812

FIG.5

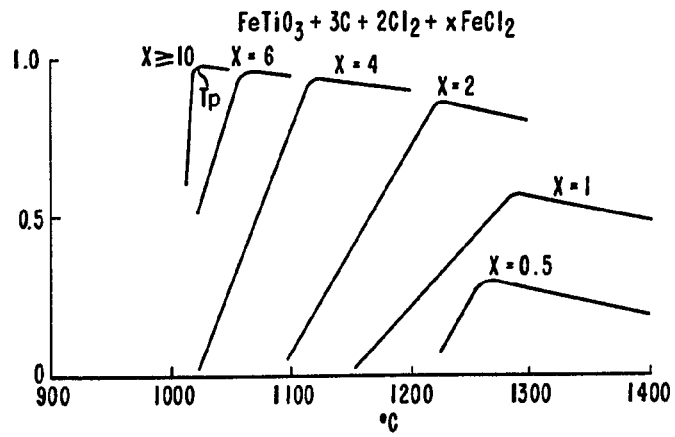
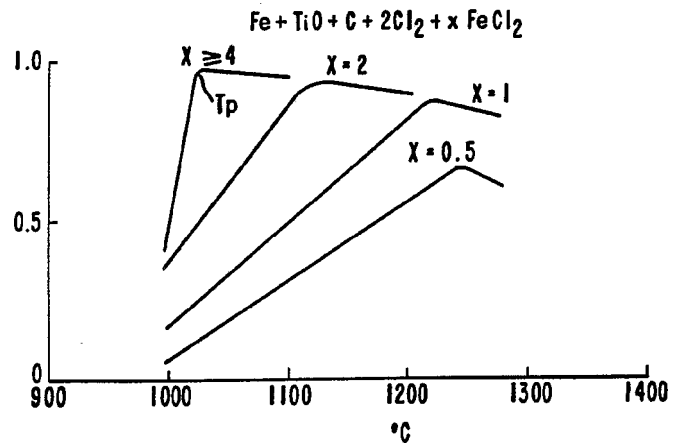


FIG.6



ESCALA VARIABLE
MADRID, 19 DE Octubre DE 1973
BERNARDO UNGRICH
P. P.

419812

FIG. 7

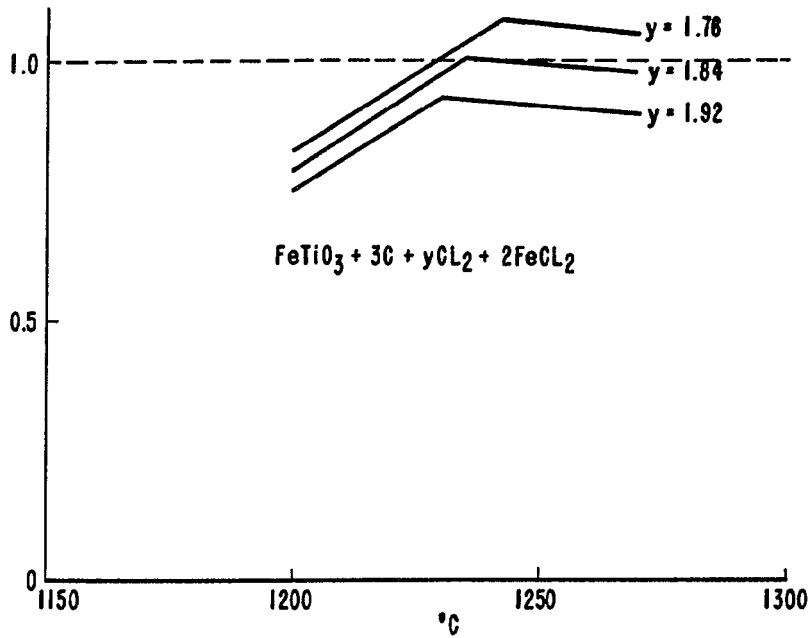
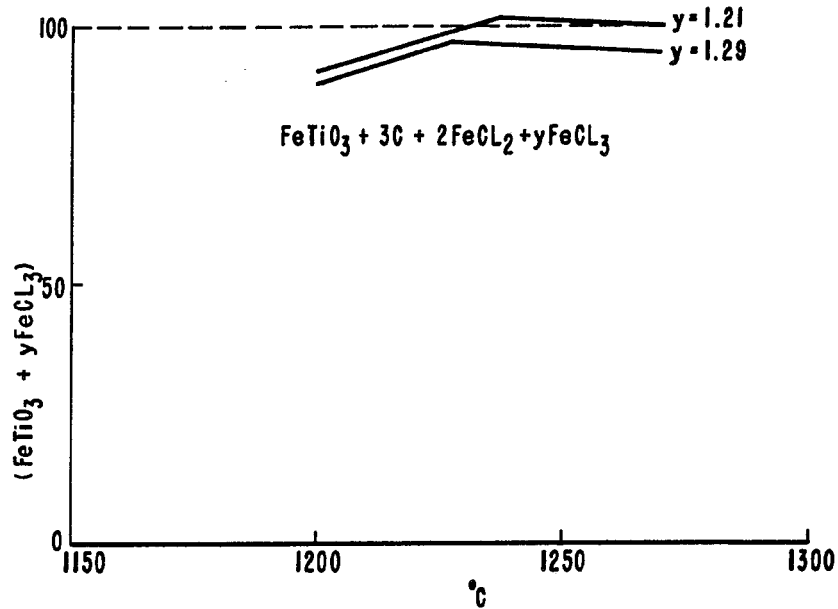


FIG. 8



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 19 DE Octubre DE 1973
 BERNARDO UNGRIA
 P. P.

419812

FIG. 9

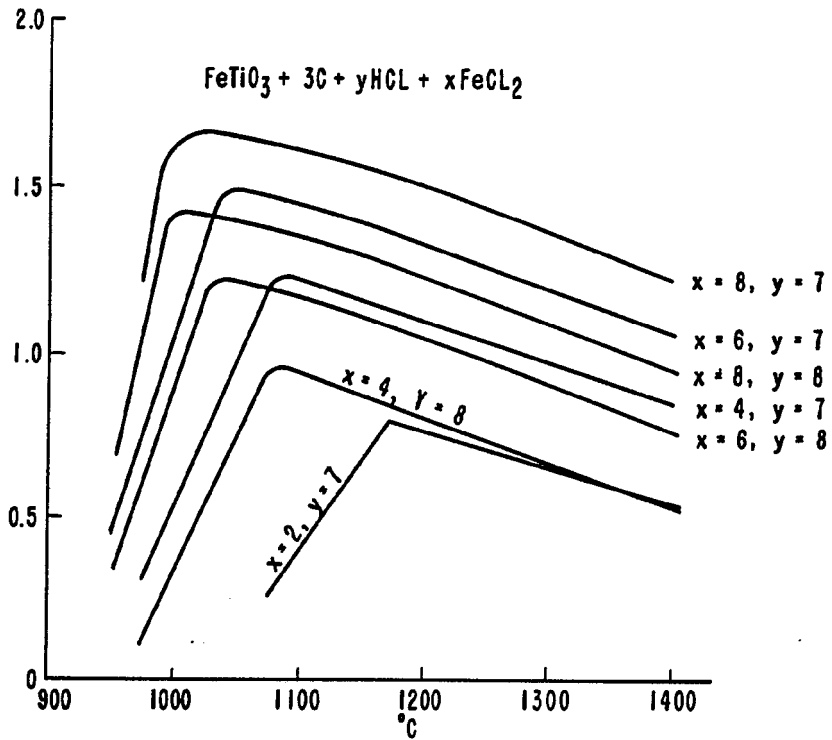
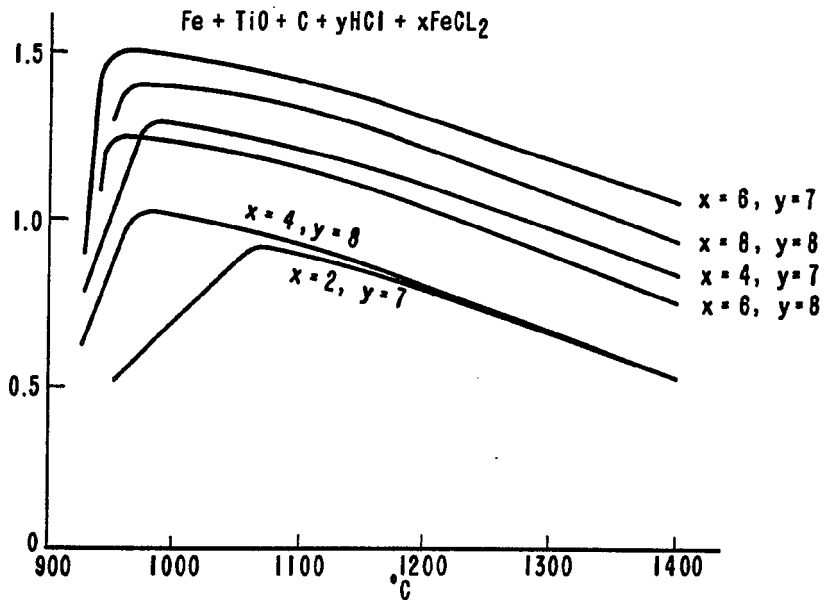


FIG. 10



ESCALA VARIABLE
 MADRID, 19 DE Octubre DE 1973
 BERNARDO UNOÑA
 P. P.