

426523

PATENTE DE INVENCION

Le-A 15 043-Sp.

F.c. 21-1-76

Int. Cl.: C 01 G

426523

## Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE TETRACLORURO  
DE TITANIO IMPURO.-

*Solicitante:* BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad alemana, residente  
en Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana.-

Esta invención se relaciona con un procedimiento para separar de tetracloruro de titanio, continua o discontinuamente, compuestos de vanadio u otras impurezas, en cuyo procedimiento el  $TiCl_4$  es calentado en presencia de un compuesto orgánico capaz de reaccionar con cloruro de vanadio

5.

426523

- 2 -



u óxido de vanadio a la presión normal y a temperaturas de hasta 136°C. A este respecto, aminas comprobaron ser particularmente eficaces. Una elevada actividad en este sentido es mostrada por aminas que contienen por lo menos un radical ciclohexilo o fenilo facultativamente substituido.

5.

Hoy día, el llamado proceso de combustión es utilizado también para la producción de pigmentos blancos de dióxido de titanio u óxidos ópticos. En ese procedimiento,  $TiCl_4$  y oxígeno se hacen reaccionar directamente a una temperatura elevada para formar pigmentos de dióxido de titanio.

10.

El  $TiCl_4$  requerido para esa reacción es obtenido por la descomposición de cloruración de materiales conteniendo titanio, tales como ilmenita, leucóxeno o rutilo, pero desafortunadamente está contaminado con un número de otros cloruro (el llamado  $TiCl_4$  en bruto). Estos otros cloruros presentes en el  $TiCl_4$  son predominantemente los cloruros de hierro, aluminio y silicio, así como los cloruros y oxiclóruos de vanadio.

15.

Es absolutamente esencial remover estas impurezas, si han de obtenerse pigmentos blancos puros de  $TiO_2$ . Un método de purificar tetracloruro de titanio es la destilación.  $TiCl_4$  tiene a la presión normal el punto de ebullición de 136°C y, por esta razón, puede separárselo por destilación de la mayoría de sus impurezas, tales como hierro, aluminio y silicio. De esta manera es posible obtener un producto a que en adelante se hará referencia como "tetracloruro de titanio de calidad comercial". Vanadio está presente normalmente en este  $TiCl_4$  de calidad comercial, en la forma de  $VOCl_3$ , (P.e. = 127°C) o  $VCl_4$  (p.e. = 154°C). Debido a sus puntos de ebullición similares, estos dos compuestos son

20.

25.

30.



extremadamente difíciles de separar del tetracloruro de titanio por destilación.

- Ya se promovió todo un número de proposiciones con miras a simplificar el procedimiento complicado de destilación, de los cuales casi todos comprenden convertir el vanadio en un bajo estado de oxidación y separar subsiguientemente el  $TiCl_4$  por destilación. Por ejemplo, es conocido que la purificación puede ser llevada a cabo con  $H_2S$  (Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana no. 1.923.479); con aceites animales y vegetales, grasas, ceras, resinas y jabones; con hidrocarburos líquidos, en estado de vapor o gaseosos, aceites, grasas, alcoholes, cetonas, ácidos orgánicos, aminas (Patentes suizas Nos. 265.393 y 262.267; Patentes publicadas de la Rep. Fed. Alemana Nos. 1.289.839, 1.275.524, 1.237.081; Patente alemana No. 867.544; Patente francesa No. 1.466.478 y No. 1.460.362), y con metales y sales metálicas (Patente belga No. 539.078; Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.922.420; Patente publicada de la Rep. Fed. Alemana No. 1.271.693 y Patentes norte-americanas Nos. 2.915.364, 2.871.094, 2.754.255, 2.560.424, 2.555.361 y 2.530.735). Alguna idea del gasto necesario implicado puede ser derivada de la Patente publicada no examinada de la Rep. Fed. Alemana No. 2.135.250. A fin de purificar  $TiCl_4$  con un contenido de vanadio de 50 ppm, se calienta  $TiCl_4$  a la temperatura de ebullición con reflujo en presencia de dicloroamida de ácido bencenosulfénico y de cobre metálico; el  $TiCl_4$  que se separa por destilación, contiene todavía de 1 a 5 ppm de vanadio.
- Aditivos que pueden ser fácilmente separados del  $TiCl_4$  purificado, ya sea porque tienen un distinto punto de

426523

- 4 -

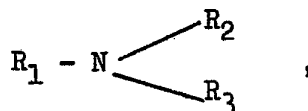


ebullición o sea porque pueden ser removidos en estado sólido conjuntamente con los compuestos reducidos de vanadio, son de particular ventaja.

5. Un procedimiento particular elegante, aunque ineconómico comprende agregar sunhalogenuros de titanio, tales como  $TiCl_3$ . En los casos de agregarse  $TiCl_3$ , puede separarse por destilación  $TiCl_4$  purificado incoloro después de un calentamiento durante varias horas a la temperatura de ebullición (Patente norte-americana No. 2178.685). Aunque se reduce
10. ca el largo periodo de reducción para oxiclورو de vanadio, mediante el empleo de  $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$ , de acuerdo con la Solicitud de Patente No. 347.584, depositada el 2 de Abril de 1973, ahora pendiente, el elevado precio del cocrystalizado  $TiCl_3 \cdot 0,33 AlCl_3$ , impide que ese procedimiento sea
15. empleado a una escala industrial.

De consiguiente, es un objeto de la presente invención proveer un procedimiento simple económico para purificar tetracloruro de titanio.

20. Estos y otros objetos son logrados de acuerdo con la presente invención que implica la purificación de tetracloruro de titanio impuro por adición de un agente, seguida por la separación por destilación de tetracloruro de titanio purificado, mientras que se deja la impureza en el residuo de destilación. De acuerdo con la invención, el agente agregado es una amina de la fórmula
- 25.



30. en la cual representan  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente una de otra, hidrógeno; alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, tal co-



5. mo metilo, etilo, isopropilo y hexilo; alqueno de hasta 6 átomos de carbono, tal como vinilo y propeno; cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono de anillo, tal como ciclohexilo; o arilo, tal como fenilo;  $R_3$  es cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono de anillo, tal como ciclohexilo, o arilo, tal como fenilo, o conjuntamente con el radical  $R_2$  es butileno, pentileno o hexileno formando con el átomo de nitrógeno un anillo heterocíclico de 5 a 7 miembros, en cuyo caso  $R_1$  es hidrógeno; alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, tal como metilo, etilo e isopropilo; arilo, tal como fenilo; los radicales ciclohexilo y arilo pueden contener facultativamente uno o varios otros substituyentes, a saber, alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, p.ej. metilo o etilo; halógeno, p.ej. Cl o Br; grupos amino, p.ej.  $-NH_2$  o  $-N(CH_3)_2$ ; grupos hidroxialquilo, p.ej. hidroximetilo, y similares.
- 10.
- 15.

Ejemplos de compuestos como éstos, incluyen anilina, ciclohexilamina, N,N-dimetil-anilina, difenilamina, 2,3- ó 2,6-dimetilanilina, pirrolidina y piperidina. Es particularmente preferido emplear anilina y/o piperidina.

20. Estas aminas reaccionan rápidamente con el cloruro u oxiclорuro de vanadio a una temperatura del margen de la temperatura ambiente hasta el punto de ebullición del tetracloruro de titanio, p.ej. de unos 25 a 136°C, preferiblemente a una temperatura de unos 60 a 100°C, y por esta razón permiten que el tetracloruro de titanio sea purificado en forma continua. Aunque sea preferido purificar  $TiCl_4$  de calidad comercial, de acuerdo con la invención también es posible purificar  $TiCl_4$  que contiene otras impurezas en adición al cloruro de vanadio. Cloruros de hierro y aluminio,
- 25.
30.  $SiCl_4$ ,  $ZrCl_4$  u otros cloruros son inocuos. Aunque la present-



426523

5. cia de cloro elemental tiene como resultado un correspondiente aumento en el consumo del componente de reducción, ofrece la ventaja de evitar una etapa de descloración. Las aminas empleadas de acuerdo con la invención son tan económicos que una demanda algo mayor debido a la presencia de  $\text{Cl}_2$  puede ser fácilmente aceptada y esta demanda no tiene ningún efecto adverso sobre la economía del procedimiento de acuerdo con la invención.

10. Hoy día, el cloruro de titanio en su forma cristalino-claro es un producto valuado de partida para un número de aplicaciones. Particular importancia es atribuida a un  $\text{TiCl}_4$  cristalino-claro resistente a la luz. Hasta ahora, la producción de un tetracloruro de titanio resistente a la luz, implicó una etapa especial de purificación. Después de la  
15. adición de los compuestos de acuerdo con la invención, por ejemplo de difenilamina, un  $\text{TiCl}_4$  cristalino-claro resistente a la luz puede ser obtenido continuamente del producto en bruto obtenido durante la cloración de  $\text{TiO}_2$ , sin necesidad ninguna de una etapa de purificación adicional.

20. El procedimiento de purificación según el invento, puede ser llevado a cabo continuamente o por cargas por adición de una correspondiente amina al  $\text{TiCl}_4$  para formar un  $\text{TiCl}_4$  exento de vanadio, después del calentamiento y de la destilación.

25. En los casos en que el procedimiento de acuerdo con la invención es llevado a cabo continuamente,  $\text{TiCl}_4$  en la forma en que se acumula después de la separación de la mayoría de las impurezas sólidas (por ejemplo  $\text{FeCl}_3$ ), y una amina, facultativamente suspendida o disuelta en el  $\text{TiCl}_4$

30. en bruto, se introducen en un matraz de destilación. Durante



la destilación, los compuestos de vanadio reducidos y la amina oxidada son enriquecidos en el matraz de destilación hasta que el residuo tenga un contenido de sólidos de aproximadamente 10 a 40% en peso. El residuo es descargado continuamente o por cargas y es concentrado por evaporación. Aproximadamente un 50% de  $TiCl_4$  que se destila, puede ser agregado al destilado purificado. El resto es devuelto al  $TiCl_4$  en bruto y los sólidos recuperados como el residuo. Este residuo contiene vanadio en forma enriquecida y, por esta razón, puede ser utilizado para la producción de compuestos de vanadio. Otra ventaja considerable del procedimiento de acuerdo con la invención, reside en el margen amplio de dosificación de las aminas activas empleados como agentes de reducción.

Las cantidades requeridas para la reducción son de entre aproximadamente 0,1 y 5 moles de amina, basados sobre el vanadio, o de entre aproximadamente un 0,1 y un 10% en peso de amina, basado sobre  $TiCl_4$  en bruto, en dependencia del contenido de vanadio. La amina es preferiblemente aplicada en una cantidad de aproximadamente un 0,2% hasta un 1,5% en peso. Si se agrega una cantidad suficiente del agente de reducción, la readucción de  $VOCl_3$  comienza instantáneamente a temperaturas encima de 60 a 80°C en el caso de la mayoría de las aminas, y se obtiene un destilado incoloro o ligeramente coloreado que tiene un contenido de vanadio menor de 10 ppm, generalmente menor de 1 ppm de vanadio.

La invención será descripta ulteriormente con referencia al dibujo acompañado, en el cual la única figura es una vista esquemática de un aparato para llevar a cabo el procedimiento.

426523

- 8 -



- Refiriéndose ahora más particularmente al dibujo,  $TiCl_4$  en bruto es calentado a  $60^\circ C$  en un matraz de tres golletes (1) provisto de un agitador y de una salida adicional en su base. Difenilamina, empleada como agente reductor, es agregada. La mezcla se hace entrar continuamente en un matraz (2) de tres golletes de calefacción indirecta, provisto de un agitador y de una salida en el fondo, actuando como evaporador. La temperatura de este matraz (2) se mantiene a  $136^\circ C$ , de modo que  $TiCl_4$  puro se separa continuamente por destilación. Cuando los sólidos han sido concentrados en el matraz (2) hasta aproximadamente un 20%, un 10% de la suspensión es removido, el  $TiCl_4$  destilado es agregado al  $TiCl_4$  en bruto y el residuo es descargado. De este circuito de  $TiCl_4$  en bruto, el  $TiCl_4$  exento de vanadio que se separa por destilación es introducido continuamente en el centro de una primera columna, acumulándose los constituyentes fácilmente volátiles en la cabeza de la columna (6). El producto de fondo (3) de esta primera columna consta de  $TiCl_4$  exento de vanadio que progresivamente se torna ligeramente amarillo, si se emplea difenilamina como agente reductor. El  $TiCl_4$  pasa del fondo de la columna (3) a otro matraz (4) de calefacción indirecta por un aliviadero de superficie, del cual es destilado continuamente por una columna llena de anillos de Raschig, adentro de un receptor (5).
- El procedimiento de acuerdo con la invención, ahora es ilustrado por los siguientes ejemplos.
- Ejemplo 1
- 100 g de tetracloruro de titanio en bruto con un contenido de vanadio de 680 ppm fueron introducidos en un matraz de vidrio, y se agregó 1 g de anilina actuando como el



5. agente de reducción. Después de una breve agitación, se calentó la mezcla y se separó inmediatamente por destilación el tetracloruro de titanio, sin el empleo de una columna excepto para un residuo de aproximadamente un 20%. Después del calentamiento durante unos 3 a 5 minutos y de la destilación durante unos 8 a 10 minutos, el destilado fué ensayado en cuanto a vanadio. El contenido de vanadio era menor de 1 ppm.

Ejemplo 2

10. La conveniencia de un número de otras aminas para la reducción de  $\text{VOCl}_3$ , fué ensayada como en el Ejemplo 1. Las cantidades de vanadio encontradas en el destilado están indicadas en la siguiente tabla que también detalla las sustancias empleadas. El material de partida era una vez más un  $\text{TiCl}_4$  en bruto conteniendo 680 ppm de vanadio.

15.	Compuesto agregado 1 g por 100 g de $\text{TiCl}_4$ en bruto	contenido de vanadio del destilado (ppm)
	piperidina	3
	2,3-dimetil-anilina	2
20.	dimetilamina	2
	ciclohexilamina	4
	N,N-dimetil-anilina	25
	2,6-dimetil-anilina	54

25. Ocurrió una reacción rápida con estos compuestos, apreciable tanto de la formación de un residuo descolorado, como también del reducido contenido de vanadio del destilado. En virtud de la reacción rápida, los correspondientes compuestos son particularmente apropiados para remover vanadio del  $\text{TiCl}_4$ .

426523

- 10 -

Ejemplo 3

5. Un  $TiCl_4$  de la clase que se acumula durante la cloración de rutilo en presencia de carbono y que tiene un contenido de sólidos de 1,6% en peso y un contenido de vanadio de 850 ppm, fué introducido en un matraz esférico equipado con un agitador, una columna (30 cm) y un deflegmador, y 1% en peso de difenilamina fué agregado. Después del calentamiento al punto de ebullición,  $TiCl_4$  fué separado directamente por destilación en forma incolora. El contenido de vanadio fué
10. analizado y era menor de 1 ppm. El destilado era incoloro y no mostró ningún indicio de descoloración después de una segunda destilación seguida por una exposición durante 36 horas a la luz ultravioleta.

Ejemplo 4

15. 2 kg de un  $TiCl_4$  en bruto de calidad comercial obtenido por cloración de rutilo, teniendo un contenido de sólidos de 1,6% en peso (1,1% en peso de carbono, 0,5% en peso de ceniza), un contenido de  $FeCl_3$  de 0,4% en peso, un contenido de  $AlCl_3$  de 0,1% en peso, un contenido de  $MgCl_2$  de 0,01% en
20. peso y un contenido de vanadio de 850 ppm, fueron introducidos en un matraz de destilación, agregándose seguidamente 20 g de 2,6-dimetil-anilina. Después del calentamiento al punto de ebullición durante un periodo de aproximadamente 10 minutos, se obtuvo directamente un destilado de color amarillo
25. pálido conteniendo menos de 2 ppm de vanadio. Después de una destilación ulterior, el destilado era incoloro y podía ser utilizado para la producción de  $TiO_2$ .

Ejemplo 5

30. 2 kg de  $TiCl_4$  en bruto de calidad comercial conteniendo 680 ppm de vanadio, fueron introducidos en un matraz

426523



5. esférico equipado con un embudo cuentagotas, un agitador, una columna y un deflegmador, y se agregaron 20 g de difenilamina. El calentamiento al punto de ebullición produjo una reacción acompañada por la formación de un depósito negro. El destilado era casi incoloro y contenía menos de 1 ppm de vanadio.  $TiCl_4$  en bruto fué introducido por vía del embudo cuentagotas, mientras la destilación estaba todavía en progreso. El destilado quedó casi exento de vanadio, hasta haber sido consumido aproximadamente un 0,6% por peso de difenilamina. Subsiguientemente, el vanadio comenzó a separarse por destilación. Por consiguiente, la cantidad requerida de difenilamina ascendió a 1 mol por 3 moles de vanadio.
- 10.

Ejemplo 6

15.  $TiCl_4$  en bruto conteniendo 680 ppm de vanadio fué introducido en un matraz esférico equipado con un agitador, un embudo cuentagotas y un deflegmador, 1% por peso de anilina fué agregado y la mezcla fué calentada a su punto de ebullición. Más  $TiCl_4$  en bruto conteniendo vanadio, mezclado con la correspondiente cantidad de anilina, fué agregado, cuando la destilación comenzó. El  $TiCl_4$  impuro de calidad comercial fué agregado a un grado proporcional a aquél a que el destilado exento de vanadio fué descargado. No obstante el desfavorable espectro de tiempo de permanencia, era posible obtener  $TiCl_4$  exento de vanadio de color azul pálido o de color amarillo. Un tetracloruro cristalino-claro que contenía menos de 1 ppm de vanadio, fué obtenido después de una segunda destilación.
- 20.
- 25.

Ejemplo 7

30. El  $TiCl_4$  en bruto de calidad comercial descrito en el Ejemplo 4, fué purificado en forma continua con el empleo

426523

- 12 -



del aparato arriba descrito. El  $TiCl_4$  formado era de claridad cristalina incoloro y resistente a la luz. La exposición a la luz ultravioleta durante más de 36 horas no produjo ninguna descoloración.

5. La instalación arriba descrita se hizo funcionar continuamente durante 36 horas, produciendo 80 kg de  $TiCl_4$  puro con un contenido de vanadio menor de 1 ppm (límite de averiguación del método analítico usado).

10. Una vez completado el ensayo, menos de un 0,02% de residuo, calculado sobre la cantidad de paso, fué aislado del fondo (3) del matraz de destilación (4). En una operación permanente, este residuo debería haber sido entregado al matraz (2) en la forma de una corriente de recirculación del orden de 1 a 2% de la cantidad de paso de  $TiCl_4$ . Variándose la cantidad de difenilamina agregada al  $TiCl_4$ , era posible averiguar 0,5 g de difenilamina por kg de  $TiCl_4$  con 850 ppm de vanadio, como límite inferior. Excediéndose de este límite inferior, el  $TiCl_4$  en el matraz se tornó a un color amarillo, mientras que el producto final en el matraz (5) se tornó amarillo debido al  $VOCl_3$ . Un exceso de difenilamina no tuvo ningún efecto adverso.

15. Ejemplo 8

20. La instalación descrita en el Ejemplo 7 se hizo operar durante 14 horas, empleándose anilina como agente reductor para  $VOCl_3$ . Un tetracloruro de titanio incoloro de claridad cristalina y de alta resistencia a la luz, fué formado con una adición de 1 g de anilina por kg de  $TiCl_4$  en bruto (correspondiente al Ejemplo 7). Un exceso de anilina se manifestó por una ligera descoloración en los matraces (3) y (4) y un mayor residuo en el matraz (4), y por ende requiere una

25.

30.



mayor corriente de recirculación de (4) a (1) ó (2).

Si la adición de anilina es reducida hasta menos de 0,6 g por kg de TiCl<sub>4</sub>, vanadio deja de ser reducido, manifestándose su presencia en el color amarillento del destilado en el matraz (5).

5.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Alemania, con fecha 22 de mayo de 1.973, bajo el número P 23 25 924.7; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE TETRACLORURO DE TITANIO IMPURO; caracterizándose por lo siguiente:

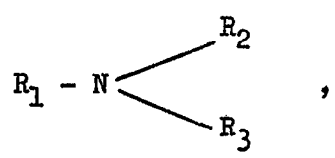
10.

15.

20.

1.- Procedimiento para la purificación de tetracloruro de titanio impuro, que comprende agregar un agente a dicho tetracloruro de titanio y después aislar por destilación tetracloruro de titanio purificado, dejando la impureza en el residuo de destilación, caracterizado porque comprende emplear, como dicho agente, por lo menos una amina de fórmula:

25.



30

en la que R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, independientemente una de otra, son hidró-

426523

- 14 -



5. geno, alquilo o alqueno de hasta 6 átomos de carbono, cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono de anillo, o arilo,  $R_3$  es cicloalquilo de 5 a 7 átomos de carbono de anillo o arilo, o  $R_2$  conjuntamente con  $R_3$  es butileno, pentileno o hexileno, en cuyo caso  $R_1$  es hidrógeno, alquilo de hasta 6 átomos de carbono o arilo.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_3$  es ciclohexilo o fenilo.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque dicho agente es por lo menos un material elegido del grupo consistente en ciclohexilamina, anilina, N,N-dimetil-anilina, difenilamina, 2,3-dimetil-anilina y 2,6-dimetil-anilina.
10. 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque  $R_2$  conjuntamente con  $R_3$  es butileno, pentileno o hexileno.
15. 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicho agente es por lo menos un material elegido del grupo consistente en pirrolidina y piperidina.
20. 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente es agregado en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 10% en peso del tetracloruro de titanio impuro.
25. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tetracloruro de titanio impuro contiene vanadio como impureza y dicho agente es agregado en una cantidad dentro del margen de 0,2 a 1,5% en peso del tetracloruro de titanio impuro y en una cantidad de aproximadamente 0,1 a 5 veces la cantidad molar de vanadio.
30. 8.- Procedimiento para la purificación de tetraclo-

30.

426523

- 15 -



ruro de titanio impuro, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria, y en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 15 hojas escritas a máquina por una sola cara.

5.

Madrid,

21 MARZO 1974

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT.-

J. GOMEZ ACEBO Y INDET  
p. p. Firmado: L. Gato Fernández

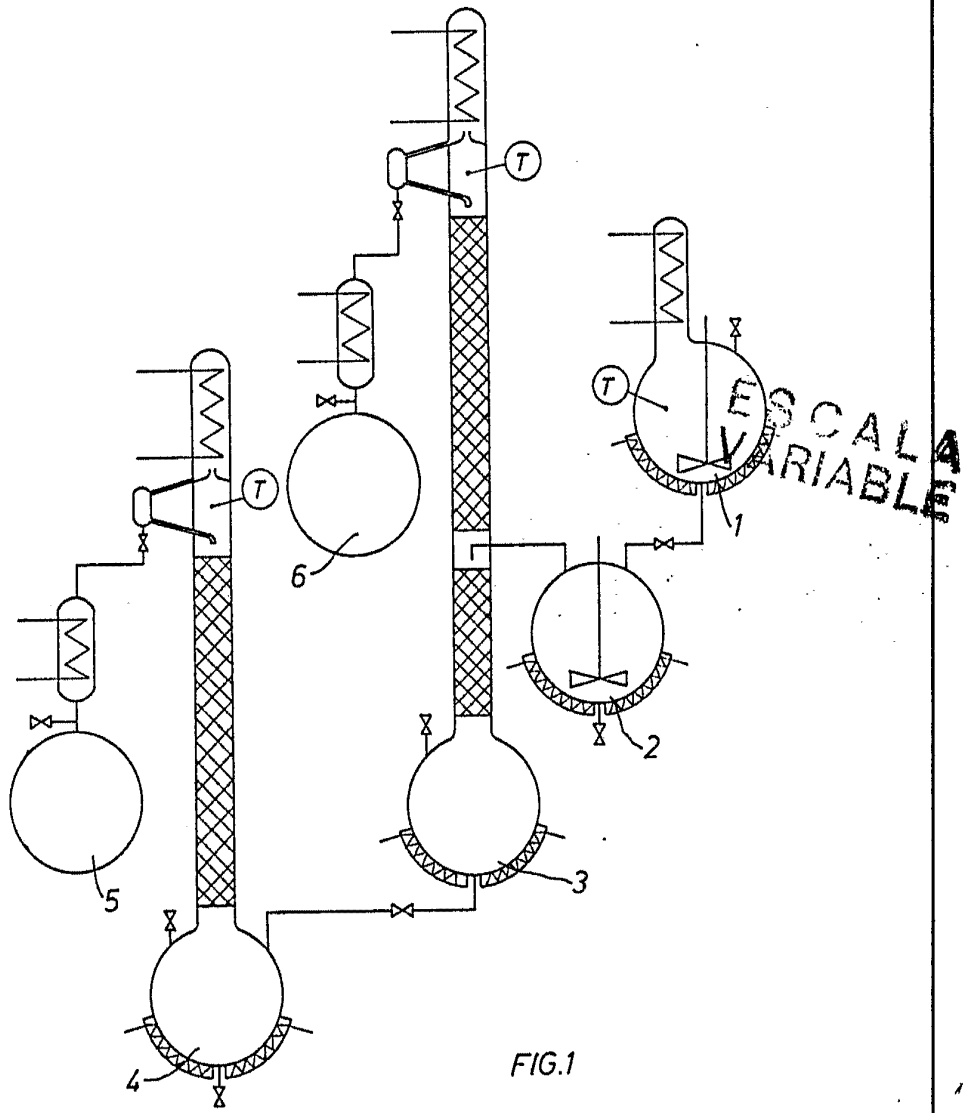


FIG.1

Madrid 21 MAYO 1974

J. BOMEZ ACEBO Y MONTE  
Firmado por L. Gaspar Fernández