

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

20 OCT. 1978

PATENTE DE INVENCION

469009

19 ES	20 A 1
21	NOMBRE
22	FECHA DE PRESENTACION
	20.4.78

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C09B 7/03 / C09C 1/36	

54 TITULO DE LA INVENCION
"UN METODO DE RECUPERACION DEL CLORO DEL CLORURO DE HIERRO OBTENIDO COMO SUBPRODUCTO EN LA CLORACION DE UN MATERIAL TITANIFERO".

71 SOLICITANTE (S)
MINERAL PROCESS LICENSING CORPORATION B.V.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Nieuwe Uitleg 15, The Hague - HOLANDA

72 INVENTOR (ES)
Charles Edward Ernest Shackleton y John Harry Wallace Turner, ambos de nacionalidad británica.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE
D. BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1

RESUMEN DE LA INVENCION

5

Esta invención se refiere a la recuperación del cloro del cloruro de hierro subproducido en la cloración de un material titanífero que contiene más del 5 % en peso de óxido de hierro y especialmente de la carbocloración de la ilmenita que, por ejemplo, puede ser la primera etapa en la llamada vía del cloruro para formar el pigmento de dióxido de titanio.

10

El cloruro de hierro, que puede ser cloruro férrico o cloruro ferroso, se somete a una combinación de reacciones de reducción y oxidación. En la reacción de reducción, el cloruro férrico es declorado a cloruro ferroso mediante un agente reductor capaz de producir un cloruro para reciclarlo al proceso de cloración o para la venta y en la reacción de oxidación, el cloruro ferroso es oxidado a óxido férrico y cloruro férrico, siendo reciclado el cloruro férrico a la reacción de reducción. Mediante este método, se recupera el cloro del subproducto cloruro de hierro por una vía que evita la difícil reacción entre el cloruro férrico y el oxígeno para producir cloro y óxido férrico.

15

20

COMPENDIO DE LA INVENCION

25

Esta invención se refiere a la recuperación del cloro contenido en el cloruro de hierro obtenido como subproducto en la cloración de un material titanífero que contiene más del 5 % en peso de óxido de hierro, especialmente ilmenita.

30

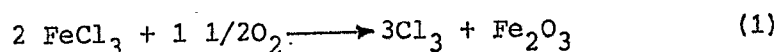
Cuando se clora la ilmenita para extraer el titanio que contiene en forma de  $TiCl_4$  mediante procedimientos de cloración conocidos y, en especial, por la llamada "carbocloración" que consiste en clorar en presencia de carbono o de un agente reductor conteniendo carbono, por ejemplo cloración en

1 presencia de carbono y monóxido de carbono a temperaturas  
comprendidas entre 800 y 1200°C, habitualmente se obtienen  
como subproducto cantidades importantes de cloruro de hie-  
5 rro. Este cloruro de hierro subproducido puede ser cloruro  
ferroso o férrico o una combinación de ambos, de acuerdo  
con las condiciones de reacción en el clorador.

Este cloruro de hierro subproducto contiene una canti-  
dad considerable de valioso cloro en forma químicamente com-  
binada. Por lo tanto, es conveniente recuperar este cloro  
10 para reciclarlo al clorador. Esto es especialmente cierto  
cuando la cloración de ilmenita constituye la primera etapa  
de la llamada vía del cloruro para obtener el pigmento dióxido  
de titanio, ya que entonces la cantidad del subproducto  
cloruro de hierro es considerable.

15 Por lo tanto, se han realizado varios intentos duran-  
te los últimos 30 años para recuperar el cloro del cloruro  
de hierro, fundamentalmente para servir a las necesidades  
del proceso de carbocloración de la ilmenita.

Estos intentos se han centrado alrededor de la oxida-  
20 ción del cloruro de hierro en la que tiene lugar la siguien-  
te reacción:



Sin embargo, ha resultado muy difícil poner a punto  
un procedimiento industrial satisfactorio que incorpore la  
25 reacción ilustrada en la ecuación (1).

Se han realizado muchos esfuerzos para resolver las  
dificultades aparecidas. Por ejemplo, se ha propuesto efec-  
tuar la reacción representada por la ecuación (1) en fase  
gaseosa. Sin embargo, se ha encontrado que las temperaturas  
30 a las cuales se obtiene una velocidad de reacción adecuada

1 son demasiado altas para una operación práctica ya que, a  
elevadas temperaturas, el equilibrio de la reacción es ca-  
da vez más desfavorable a la recuperación del cloro. Un pro-  
blema adicional a la oxidación en fase de vapor es que, en  
5 la generación del producto de reacción óxido de hierro sólido  
a partir de los reactivos gaseosos, aparece una intensa  
tendencia a la acumulación de incrustaciones de óxido sobre  
las paredes del reactor y del equipo asociado al mismo, pro-  
duciendo con ello problemas de eficacia de operación y man-  
10 tenimiento del reactor.

Posteriormente se encontró que la reacción representa-  
da por la ecuación (1) es catalizada por partículas de óxido  
de hierro y se propuso un reactor en lecho fluidificado de  
15 óxido de hierro para disminuir las temperaturas de reacción  
y dar una respuesta a la acumulación de incrustaciones. Sin  
embargo, se ha demostrado que no obstante se producen in-  
crustaciones de óxido por encima del nivel del lecho, hasta  
el punto de que la salida puede obturarse por completo. Ade-  
más, se han encontrado graves problemas al aumentar el tama-  
20 ño del reactor de lecho fluidificado a la escala industrial  
para esta reacción.

Otra propuesta ha consistido en llevar a cabo el pro-  
cedimiento de oxidación representado por la ecuación (1) a  
temperaturas más bajas, utilizando un fundido salino para  
25 formar un complejo o eutéctico de la sal con el compuesto  
de hierro o efectuar la oxidación bajo una presión suficien-  
te para producir la licuefacción del cloruro férrico. Sin  
embargo, estos métodos requieren el uso de complicados apara-  
tos y el ejercicio de controles muy cuidadosos sobre las con-  
30 diciones de operación. Además, aparecen dificultades para

1 sacar el subproducto óxido de hierro del reactor y de adhe-  
rencia del material del lecho en partículas cuando se emplea  
éste.

5 Ninguno de los procedimientos anteriormente descritos  
en la bibliografía de patentes para recuperar el cloro con-  
tenido en el cloruro de hierro por procesos que implican  
la reacción (1) parecen haber alcanzado la fase comercial a  
pesar de los años de esfuerzo transcurridos.

10 La ausencia de un procedimiento industrial satisfacto-  
rio para recuperar el cloro del cloruro de hierro ha con-  
tribuido a la aparición de diversos problemas que afectan  
a la industria del pigmento de  $TiO_2$ . Por ejemplo el cloru-  
ro de hierro obtenido como subproducto en la cloración de  
ilmenita para extraer  $TiCl_4$  se vuelca a gran escala en po-  
zos profundos o en el mar. Este procedimiento supone a la  
15 vez una pérdida de cloro y riesgos ambientales.

Además, muchos fabricantes de pigmento  $TiO_2$  han con-  
tinuado empleando el rutilo relativamente caro como princi-  
pal material de alimentación para la vía del cloruro al pig-  
mento  $TiO_2$  en lugar de la ilmenita relativamente barata ya  
20 que el rutilo contiene menos hierro.

Por consiguiente, por razones económicas y ambientales  
existe la necesidad en la industria de un método industrial-  
mente aceptable de recuperación del cloro del cloruro de hie-  
25 rro obtenido como subproducto en la cloración de la ilmenita.

Ahora hemos encontrado un método de recuperación del  
cloro del cloruro de hierro subproducido en la cloración de  
un material titanífero que contiene más del 5 % en peso de  
30 óxido de hierro, como la ilmenita, que, contrariamente a los  
intentos anteriores descritos en la técnica previa, evita la

1 dependencia de la difícil reacción entre el oxígeno y el cloruro de hierro (ilustrada en la ecuación (1)) para formar cloro y óxido férrico.

5 Así, esta invención proporciona un método de recuperación del cloro del cloruro de hierro obtenido como subproducto en la cloración de un material titanífero que contiene más del 5 % en peso de óxido de hierro, cuyo método comprende de las siguientes etapas:

- 10 (a) someter el cloruro férrico obtenido como subproducto en la cloración del material titanífero y/o el cloruro férrico obtenido como producto de la oxidación de la etapa (b) a una decloración parcial en presencia de uno o más agentes reductores adecuados;
- 15 (b) someter el cloruro ferroso resultante y/o el cloruro ferroso obtenido como subproducto en la cloración del material titanífero a una reacción de oxidación en presencia de oxígeno o de un gas que contenga oxígeno molecular, a una temperatura entre 300 y 1200°C, para producir cloruro férrico y óxido férrico y
- 20 (c) reciclar el cloruro férrico resultante a la etapa de decloración parcial.

25 En el contexto de esta invención, un agente reductor adecuado es el que cumple las dos condiciones siguientes: en primer lugar, es eficaz en la decloración de cloruro férrico a cloruro ferroso; en segundo lugar, en la reacción con cloruro férrico, produce un cloruro que, directamente o después de elaborarlo, es adecuado para reciclarlo al proceso de cloración o tiene otra aplicación industrial.

30 El método de acuerdo con esta invención implica una combinación de una etapa de reducción (a) y una etapa de oxida-

1 dación (b). En la etapa de reducción (a), el cloruro férrico  
obtenido como subproducto de la cloración de un material ti-  
tanífero que contiene más del 5 % de óxido de hierro y/o  
5 como coproducto de la etapa de oxidación (b), es parcialmen-  
te decolorado a cloruro ferroso mediante uno o más agentes re-  
ductores adecuados. En la etapa de oxidación (b), el cloru-  
ro ferroso obtenido como subproducto de la cloración de un  
material titanífero que contiene más del 5 % de óxido de hie-  
10 rro y/o como producto de la etapa de reducción (a), se hace  
reaccionar con oxígeno suficiente o con un gas conteniendo  
oxígeno molecular suficiente, a una temperatura entre 300 y  
1200°C, para producir cloruro férrico y óxido férrico. El  
cloruro férrico desprendido en la fase de oxidación se reci-  
15 cla a la etapa de reducción (a). De preferencia, el método  
de esta invención se lleva a cabo continuamente.

Si el subproducto cloruro de hierro de la cloración  
del material titanífero contiene una proporción predominante  
o incluso significativa de cloruro férrico, normalmente con-  
viene iniciar el procedimiento con la etapa de reducción (a).

20 Así, de acuerdo con una realización del método de es-  
ta invención, el cloruro férrico obtenido como subproducto  
de la cloración de un material titanífero como la ilmenita  
se somete a una etapa (a) de decoloración parcial para formar  
cloruro ferroso y un compuesto o compuestos de cloruro y el  
25 cloruro ferroso resultante se somete a la etapa de oxidación  
(b) para formar óxido férrico y cloruro férrico, siendo re-  
ciclado el cloruro férrico a la etapa de decoloración parcial  
(a).

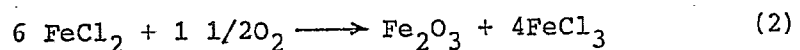
30 Sin embargo, si el subproducto cloruro de hierro es pre-  
dominantemente cloruro ferroso, entonces es posible iniciar

1 el procedimiento con la etapa de oxidación (b).

5 Así, de acuerdo con otra realización del método de esta invención, el cloruro ferroso obtenido como subproducto de la cloración del material titanífero se somete a la etapa de oxidación (b) para formar óxido férrico y cloruro férrico; el cloruro férrico resultante se somete después a la etapa de decloración parcial (a) para formar cloruro ferroso y un compuesto o compuestos de cloruro. El cloruro ferroso resultante se somete a una nueva etapa de oxidación (b) y el cloruro férrico resultante de la etapa de oxidación se recicla.

15 Alternativamente, los componentes férrico y ferroso del subproducto cloruro de hierro procedente de la cloración del material titanífero pueden ser separados por ebullición del primero. El cloruro férrico así separado se introduce en la etapa (a) del método y el cloruro ferroso así separado se introduce en la etapa (b).

20 Por lo tanto, esta invención proporciona un medio de declorar el cloruro de hierro que no depende de la difícil reacción ilustrada en la ecuación (1). Esto se consigue por decloración del cloruro de hierro en la reducción de cloruro férrico a ferroso, quedando así para la etapa de oxidación el objetivo relativamente limitado de convertir el cloruro ferroso en óxido férrico y cloruro férrico, como en la siguiente reacción:



30 Comparado con el proceso de oxidación representado por la ecuación (1), la reacción ilustrada en la ecuación (2) se termina rápidamente a temperaturas relativamente moderadas, evitando así la necesidad de cualquier procedimiento

1 especial del tipo que ha sido adoptado en los intentos para  
poner a punto un procedimiento viable en el que interviniera  
la ecuación (1).

5 El cloruro de hierro empleado como material de parti-  
da en el método de esta invención se obtiene como subproduc-  
to de la cloración de un material titanífero que contiene  
más del 5 % en peso de óxido de hierro, generalmente ilmeni-  
ta o escoria de titanio.

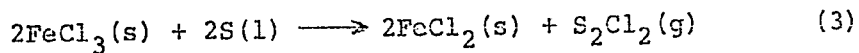
10 En una realización particular de la invención, el clo-  
ruro de hierro utilizado como material de alimentación en  
el método de esta invención deriva como subproducto de la  
carbocloración de la ilmenita, es decir, la cloración de la  
ilmenita en presencia de carbono o de un agente reductor que  
15 contenga carbono, preferiblemente una mezcla de carbono y  
monóxido de carbono. La carbocloración se lleva a cabo ade-  
cuadamente a temperaturas comprendidas entre 800 y 1200°C.  
De acuerdo con otra realización de la invención, el cloruro  
de hierro utilizado como material de alimentación se obtiene  
de la cloración del material titanífero en presencia de azu-  
20 fre y/o un agente reductor que contenga azufre.

La realización preferida de la etapa de reducción va-  
ría con el tipo de agente reductor empleado en la planta de  
cloración de ilmenita asociada, con la disponibilidad de  
agentes reductores eficaces para convertir el cloruro férrico  
25 en ferroso y con el mercado para los cloruros resultantes.

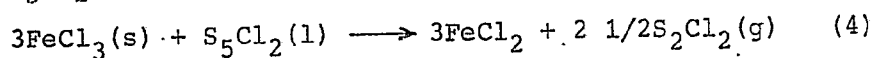
Los agentes reductores adecuados que, directamente o  
después de cierta elaboración, producen cloruros adecuados  
fundamentalmente para ser reciclados al proceso de cloración  
son el azufre, polisulfuros de cloro donde la relación ató-  
mica de azufre a cloro es superior a 1:1, disulfuro de car-  
30

1 bono y monóxido de carbono.

En el caso del azufre, el cloruro férrico se reduce mediante la siguiente reacción:

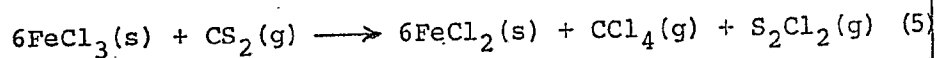


5 En el caso de los polisulfuros de cloro cuya relación atómica de azufre a cloro es superior a 1:1, el cloruro férrico se reduce de acuerdo con la siguiente reacción, tomando el  $\text{S}_5\text{Cl}_2$  como polisulfuro de cloro típico:



10 El  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  producido en las reacciones (3) y (4) puede ser reciclado directamente al clorador, como sería adecuado en el caso de la cloración en presencia de azufre, o el cloruro que contiene puede ser transformado en una forma adecuada para reciclarlo a un carboclorador, por ejemplo por reacción de monocloruro de azufre con bisulfuro de carbono para formar tetracloruro de carbono y azufre o por calentamiento del monocloruro de azufre por encima de su temperatura de disociación (444°C) y enfriamiento rápido del gas resultante para producir cloro y polisulfuros de cloro.

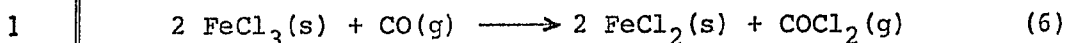
15 En el caso del bisulfuro de carbono, el cloruro férrico se reduce de acuerdo con la siguiente reacción:



20 El tetracloruro de carbono producido en la ecuación (5) es directamente adecuado para reciclarlo al carboclorador y el coproducto  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  puede hacerse reciclable fácilmente por reacción con bisulfuro de carbono. La reacción ilustrada en la ecuación (5) requiere iniciación, preferiblemente con azufre o monocloruro de azufre.

25 En el caso del monóxido de carbono, el cloruro férrico se reduce de acuerdo con la siguiente reacción:

30



5            El fosgeno producido en la ecuación (6) puede ser reciclado directamente a un carboclorador. La reacción ilustrada en la ecuación (6) requiere activación, preferiblemente mediante la presencia de azufre o monocloruro de azufre.

10           Los agentes reductores que no son adecuados para reciclarlos al clorador pero que tienen otra utilidad industrial incluyen los hidrocarburos insaturados como el acetileno, que experimentan fácilmente reacciones de adición. En el caso del acetileno, se produce tetracloroetano en la decoloración del cloruro férrico sin subproducción de HCl. Otros agentes reductores adecuados posibles son el hidrógeno y los hidrocarburos saturados como el metano, pero son menos preferidos.

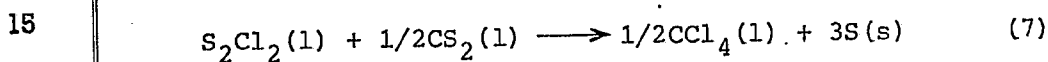
15           Una realización preferida de la etapa de reacción es citada a continuación a título de ejemplo.

20           Un método de realizar la etapa de reducción, que sería adecuado cuando el material de alimentación de cloruro de hierro procede de la carbocloración de la ilmenita, implica la reacción de azufre con cloruro férrico, como se ilustra en la ecuación (3).

25           El cloruro férrico sólido en polvo y el azufre líquido se alimentan continua e independientemente a un reactor caliente cerrado, por ejemplo un reactor continuo, empleando un ligero exceso del cloruro férrico sobre la proporción estequiométrica. El reactor continuo va provisto adecuadamente de un transportador de husillo y un agitador. Puede ser necesario emplear varios reactores continuos en serie para conseguir una reacción suficientemente completa, pero para los fines de esta descripción se supone que se utiliza solamente

30

1 uno. El reactor continuo va provisto adecuadamente de una  
camisa que transporta un fluido transmisor de calor que desa-  
rolla una temperatura creciente en el interior del reactor  
a medida que el material lo atraviesa. Las sustancias reaccio-  
5 nantes se calientan a la entrada del reactor a la temperatura  
de iniciación de unos 115°C y después el calor se acumula  
hasta un máximo de 400°C hacia la salida del reactor. Con-  
tinuamente se sacan del reactor cloruro ferroso sólido y mono-  
cloruro de azufre gaseoso, conteniendo una pequeña propor-  
10 ción de cloruro férrico que no ha reaccionado. El monocloru-  
ro de azufre se condensa a un líquido y se hace reaccionar  
con bisulfuro de carbono suficiente para convertirlo en te-  
tracloruro de carbono y azufre, de acuerdo con la ecuación  
(7) mediante la siguiente conocida reacción:



El subproducto azufre es reciclado a la etapa de reduc-  
ción (a) y para la manufactura de bisulfuro de carbono. El  
tetracloruro de carbono producido puede ser después recicla-  
do al carboclorador o utilizado en otro proceso químico.

20 Las condiciones de reacción de la etapa de oxidación  
(b) están menos sujetas a variaciones y alternativas depen-  
dientes de las circunstancias industriales que la etapa de  
reducción. La reacción de oxidación se lleva a cabo a tempe-  
raturas comprendidas entre 300 y 1200°C, preferiblemente en-  
25 tre 300 y 900°C y más especialmente entre 450 y 600°C.

De acuerdo con una realización preferida del método de  
esta invención, la oxidación de cloruro ferroso según la  
ecuación (2) se lleva a cabo en un lecho fluidificado del  
producto, óxido férrico, en el que se introducen continuamen-  
30 te las sustancias reaccionantes, en proporciones aproxima-

1 mente estequiométricas y del que se sacan continuamente el  
cloruro férrico gaseoso y el óxido férrico sólido. La tempe-  
ratura del lecho se mantiene preferiblemente entre 450° y  
5 600°C. Como la reacción solo es débilmente exotérmica, se  
emplea oxígeno mejor que aire seco y puede ser introducido  
en el reactor sin calentarlo, siempre que la alimentación de  
cloruro ferroso se haya precalentado a unos 100°C por debajo  
de la temperatura de operación deseada en el lecho. La fluidi-  
ficación del lecho se mantiene por el oxígeno entrante y el  
10 cloruro férrico producido. Es importante mantener el conte-  
nido de oxígeno de los gases de combustión en niveles míni-  
mos con objeto de evitar la acumulación de depósitos de óxi-  
do sobre las paredes del reactor y del equipo asociado. Esto  
puede conseguirse introduciendo el cloro ferroso en ligero  
15 exceso estequiométrico respecto a la ecuación (2), de mane-  
ra que el lecho y el rebosamiento del lecho contienen algu-  
nas unidades por ciento de cloruro ferroso. Esto no supo-  
ne una grave pérdida de cloruro ferroso: por ejemplo, un con-  
tenido del 5 % en peso de cloruro ferroso en el lecho de óxi-  
do férrico implicaría unas pérdidas de solamente el 1 % del  
20 cloruro ferroso introducido en el rebosadero del lecho y me-  
nos del 2 % del cloro total introducido en el proceso. Sin  
embargo, sería deseable tratar el cloruro ferroso residual  
del producto óxido férrico, ya sea lixiviándolo con agua o  
25 purgándolo con aire seco, para favorecer su eliminación sa-  
tisfactoria. El cloruro férrico que se desprende en la fase  
de oxidación se condensa y se recicla a la etapa de reduc-  
ción.

30 El diagrama de flujo que acompaña a esta memoria ilus-  
tra una realización preferida del método de esta invención,

1 que implica una combinación de etapas de reducción y oxidación, como se ha descrito anteriormente. Esta realización sería adecuada, por ejemplo, cuando el material de alimentación de cloruro de hierro procede de la carbocloración de  
5 la ilmenita. Se supone que la alimentación de cloruro de hierro está constituida totalmente por cloruro férrico. Las cantidades aproximadas (en toneladas) de las alimentaciones principales, de las producciones y de los flujos internos en el procedimiento están indicadas por cada 100 toneladas de alimentación de cloruro férrico. Las alimentaciones se encuentran a la izquierda del diagrama de flujo y las producciones a la derecha. Las reacciones que tienen lugar en las tres etapas principales del procedimiento también están  
10 identificadas.

15 La invención es ilustrada además mediante los siguientes ejemplos, que por razones de comodidad, se han realizado en un proceso discontinuo.

EJEMPLO 1

Etapas A

20 Un cloruro férrico obtenido en la carbocloración de ilmenita, con un análisis de 96 % como mínimo de  $FeCl_3$  y 1 % como máximo de  $FeCl_2$ , se carga en forma de polvo sólido junto con flor de azufre calidad reactivo en un matraz de reacción. Durante la transferencia al matraz se adopta la  
25 precaución de reducir al mínimo el contacto de las sustancias reaccionantes con el aire húmedo, ya que especialmente el cloruro férrico es muy higroscópico. Las sustancias reaccionantes dentro del matraz herméticamente cerrado se mezclan después íntimamente sacudiendo la mezcla, ya que se ha encontrado en un trabajo experimental previo que el mezclado pre-  
30

1 liminar es de importancia fundamental para conseguir una buena  
reacción. El peso de carga del cloruro férrico es 100 g  
y el azufre se emplea en una proporción del 95 % aproximada-  
mente de la cantidad estequiométrica de acuerdo con la ecua-  
5 ción (3). El matraz de reacción se condensa a un refrigerante  
y a un conducto de nitrógeno. El reactor y el refrigerante  
se lavan con nitrógeno para desplazar el oxígeno y la hu-  
medad antes de iniciar la reacción. La reacción se inicia  
calentando el matraz reactor con un horno de camisa a una  
10 temperatura superior al punto de fusión del azufre. Después,  
la temperatura del lecho se eleva lentamente durante el pe-  
riodo de reacción hasta una temperatura final de 400°C. El  
tiempo de reacción total es de 2 horas. El producto sólido  
del reactor da el siguiente análisis:

15  $\text{FeCl}_3$ : 0,3 %, S: 2,5 %,  $\text{FeCl}_2$ : 97 %.

La naturaleza física del cloruro ferroso producido es  
una mezcla de terrones y finos, estando constituidos los te-  
rrones por muchos cristales pequeños que se rompen fácilmen-  
te dando un material fino. El producto monocloruro de azufre  
20 gaseoso se condensa en el refrigerante enfriado por agua y  
se recoge en un matraz. No contiene iones férricos y tiene  
un peso específico en forma líquida de 1,677.

#### Etapas B

25 Se mezclan íntimamente 450 g de óxido férrico en polvo  
y 75 g de cloruro ferroso (producido en la Etapa A anterior).  
Después el material se carga en un reactor de lecho agitado  
vertical, descansando sobre un disco sinterizado que se en-  
cuentra en la base del reactor. El material se calienta a  
30 550°C, empleando calentadores externos alrededor del cilindro  
reactor. Durante el calentamiento, se introduce nitrógeno a

1 través del disco sinterizado para purgar el material y el sistema del reactor de cualquier humedad u oxígeno.

5 Durante el calentamiento, a la salida del refrigerante situado en línea después del reactor se identifica la presencia de HCl gaseoso, que indica que se produce cierta pérdida de cloruro durante el calentamiento, aunque las pérdidas son pequeñas en proporción con el cloruro introducido en el reactor, como puede deducirse de los resultados dados más adelante. Cuando la temperatura del lecho se ha estabilizado a 10 550°C, se interrumpe el caudal de nitrógeno y se introduce oxígeno (secado con  $\text{CaCl}_2$ ) a través del disco sinterizado. El caudal es de 500 ml por minuto. El tiempo de operación total es de 30 minutos, aunque aparentemente la reacción es 15 completa antes. Durante los 5 primeros minutos del periodo de reacción se desprende  $\text{FeCl}_3$  que se recoge en el refrigerante. El peso de cloruro férrico es de 57 g, lo que constituye el 93 % de la cantidad teórica de acuerdo con la ecuación (2). En un borboteador de KI situado corriente abajo del refrigerante se recogen 0,7 g de cloro. El óxido de hierro residual pesa 464,4 g, que es un valor próximo al peso 20 teórico de acuerdo con la ecuación (2). El residuo no contiene cloruro de hierro.

#### Etapa C

25 El cloruro férrico producido en la Etapa B se recicla a la Etapa A.

#### EJEMPLO 2

30 Se lleva a cabo el método de acuerdo con el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea el siguiente procedimiento en lugar de la Etapa A: se mezclan bien 100 g de cloruro férrico, similar al empleado en el Ejemplo 1, y 1 g de flor de

1 azufre calidad reactivo, en un matraz cerrado y después se  
transfiere a un reactor de lecho agitado vertical para descansar  
sobre un disco sinterizado situado en la base del reactor. Se tiene la precaución de reducir al mínimo el contacto  
5 de las sustancias reaccionantes con el aire húmedo. El material y el sistema del reactor se lavan con nitrógeno a  
través del disco sinterizado y la temperatura del lecho se  
eleva a 70°C empleando calentadores externos. Cuando la temperatura del lecho llega a 70°C, se sustituye el nitrógeno  
10 por CS<sub>2</sub> de calidad analítica y la temperatura del lecho se  
aumenta continuamente hasta un máximo de 200°C. El caudal de CS<sub>2</sub> es de 0,9 ml/minuto. Cuando la temperatura del lecho  
llega a 110°C, comienza a aparecer un condensado en el refrigerante enfriado situado corriente abajo del reactor. La  
15 operación prosigue durante un tiempo suficiente para introducir un exceso de CS<sub>2</sub> sobre el requerido estequiométricamente de acuerdo con la ecuación (5). El residuo del lecho  
es de color pardo grisáceo y muy friable. Contiene 42 %  
de hierro ferroso y 1 % de hierro férrico. Como un trabajo  
20 previo a esta reacción con CS<sub>2</sub> de calidad analítica solamente no ha dado ninguna reacción identificable bajo estas condiciones, queda demostrada la necesidad de un iniciador de la reacción como el azufre o el S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

### EJEMPLO 3

25 Se lleva a cabo el método en la forma descrita en el Ejemplo 1, a excepción de que se emplea el siguiente procedimiento en lugar de la Etapa A: se cargan 100 g de cloruro férrico, similar al empleado en el Ejemplo 1, en un reactor de lecho agitado vertical para que descansa sobre un disco  
30 sinterizado situado en la base del reactor. El cloruro férrico

1 co y el sistema del reactor se lavan bien con nitrógeno mien-  
tras la temperatura del lecho se aumenta hasta 150°C. Des-  
pués se sustituye el nitrógeno por CO que se introduce a  
través del disco sinterizado a un caudal de 166 ml/minuto.  
5 Poco después de iniciar la introducción del CO, se volatili-  
zan 2 g de  $S_2Cl_2$  en el interior del lecho del reactor a tra-  
vés de un conducto de gas independiente del utilizado por  
el CO. Después de la introducción del  $S_2Cl_2$ , no aparece nin-  
gún condensado en el refrigerante enfriado situado corriente  
10 abajo del reactor, hasta que la operación casi se ha termi-  
nado. Se emplea un exceso de CO sobre el requerido estequio-  
métricamente por la ecuación (6). En un borboteador de sosa  
cáustica situado corriente abajo del refrigerante enfriado  
se absorbe un compuesto de cloruro, que se supone que es  
15 fosgeno. El residuo del lecho tiene un aspecto similar al  
del Ejemplo 2 y contiene 40 % de hierro ferroso y 2 % de hie-  
rro férrico. Un trabajo anterior empleando CO sólo en esta  
reacción, bajo estas condiciones, no ha producido ninguna  
reacción identificable, indicando así la necesidad de un  
20 activador como el azufre o el monocloruro de azufre.

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

REIVINDICACIONES

- 25 1. Un método de recuperación del cloro del cloruro  
de hierro obtenido como subproducto en la cloración de un  
material titanífero que contiene más del 5 % en peso de óxi-  
do de hierro, cuyo método comprende las siguientes etapas:  
(a) someter a decloración parcial, en presencia de uno o  
30 más agentes reductores adecuados, el cloruro férrico obte-  
nido como subproducto de la cloración de un material ti-

1 tanífero que contiene más del 5 % en peso de óxido de  
hierro y/o el cloruro férrico obtenido como producto de  
la etapa de oxidación (b);

5 (b) someter a una reacción de oxidación, en presencia de oxí-  
geno o de un gas que contiene oxígeno molecular, a una  
temperatura comprendida entre 300°C y 1200°C, el cloru-  
ro ferroso resultante de la etapa anterior y/o el clo-  
ruro ferroso obtenido como subproducto de la cloración  
de un material titanífero que contiene más del 5 % en  
10 peso de óxido de hierro, para producir cloruro férrico  
y óxido férrico y

(c) reciclar el cloruro férrico resultante a la etapa de  
decloración parcial.

15 2. Un método de recuperación del cloro del cloruro fé-  
rrico obtenido como subproducto de la cloración de un mate-  
rial titanífero que contiene más del 5 % en peso de óxido  
de hierro, según la Reivindicación 1, cuyo método comprende  
las siguientes etapas:

20 (a) someter a decloración parcial, en presencia de uno o más  
agentes reductores adecuados, el cloruro férrico obteni-  
do como subproducto de la cloración del material titaní-  
fero;

25 (b) someter el cloruro ferroso resultante a una reacción de  
oxidación en presencia de oxígeno o un gas conteniendo  
oxígeno molecular, a una temperatura comprendida entre  
300 y 1200°C, para producir cloruro férrico y óxido fé-  
rrico y

30 (c) reciclar el cloruro férrico resultante a la etapa de  
decloración parcial (a).

3. Un método según las Reivindicaciones 1 o 2, donde

1

el material titanífero es ilmenita.

5

4. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el cloruro de hierro se obtiene como subproducto de la cloración del material titanífero en presencia de carbono y/o un agente reductor que contiene carbono.

10

5. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, donde el cloruro de hierro se obtiene como subproducto de la cloración del material titanífero en presencia de azufre y/o de un agente reductor que contiene azufre.

15

6. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el cloruro férrico se somete a decloración parcial en presencia de bisulfuro de carbono junto con un iniciador.

7. Un método según la Reivindicación 6, donde el iniciador es azufre o monocloruro de azufre.

8. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el cloruro férrico se somete a decloración parcial en presencia de azufre.

20

9. Un método según la Reivindicación 8, donde la decloración parcial se realiza calentando las sustancias reaccionantes a una temperatura de hasta 400°C.

25

10. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el cloruro férrico se somete a decloración parcial en presencia de monóxido de carbono junto con azufre o monocloruro de azufre.

30

11. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el cloruro férrico se somete a decloración parcial en presencia de un polisulfuro de cloro donde la relación atómica de azufre a cloro es superior a 1:1.

12. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones

1 1 a 5, donde el cloruro férrico se somete a decloración parcial en presencia de acetileno.

5 13. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, donde el cloruro ferroso se somete a una reacción de oxidación a una temperatura de 300 a 900°C.

14. Un método según la Reivindicación 12, donde el cloruro ferroso se somete a una reacción de oxidación a una temperatura comprendida entre 450 y 600°C.

10 15. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 14, donde el cloruro ferroso se somete a una reacción de oxidación en un lecho fluidificado de óxido férrico.

16. Un método según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, realizado de forma continua.

15 17. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la Patente de Invención que se solicita por:

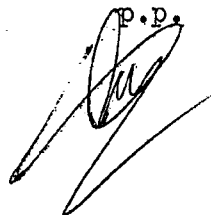
"UN METODO DE RECUPERACION DEL CLORO DEL CLORURO DE HIERRO OBTENIDO COMO SUBPRODUCTO EN LA CLORACION DE UN MATERIAL TITANIFERO".

20 Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente Memoria descriptiva que consta de veintiuna páginas mecanografiadas y dibujos adjuntos.

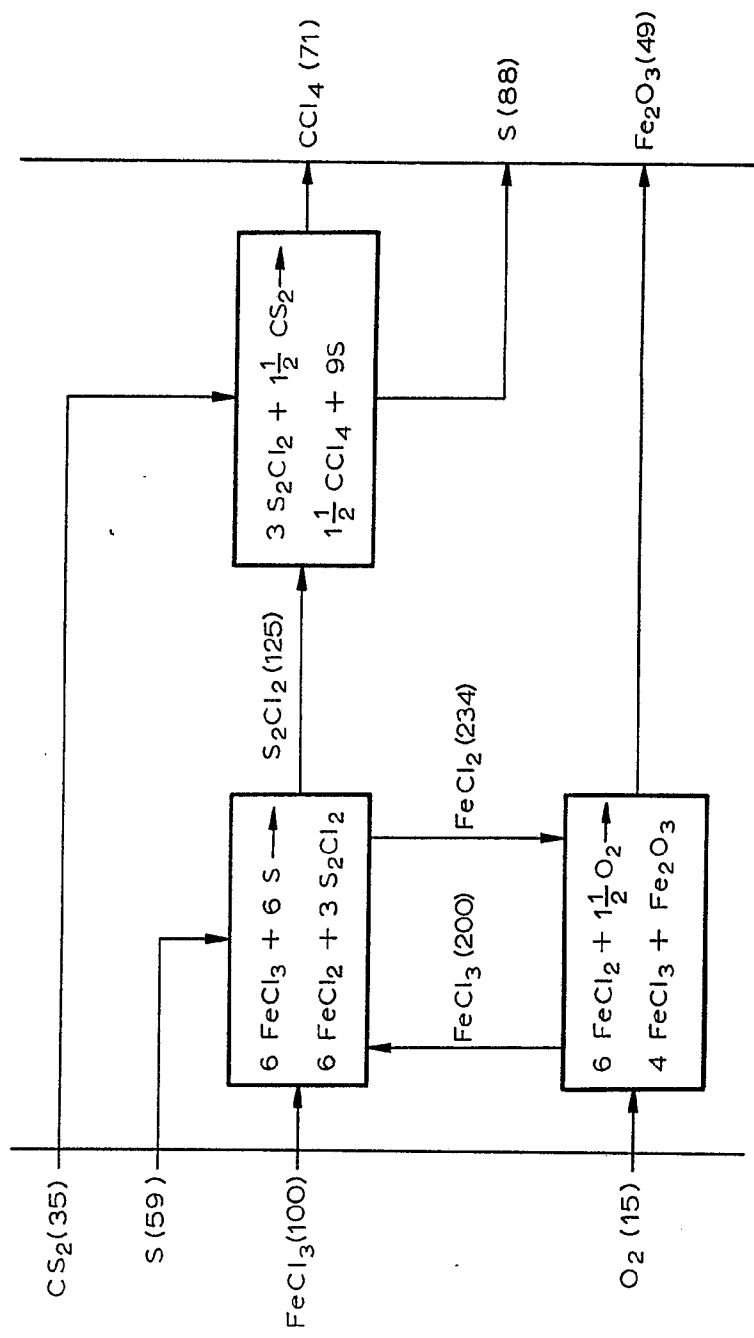
Madrid, 20 de abril de 1.978

BERNARDO UNGRIA

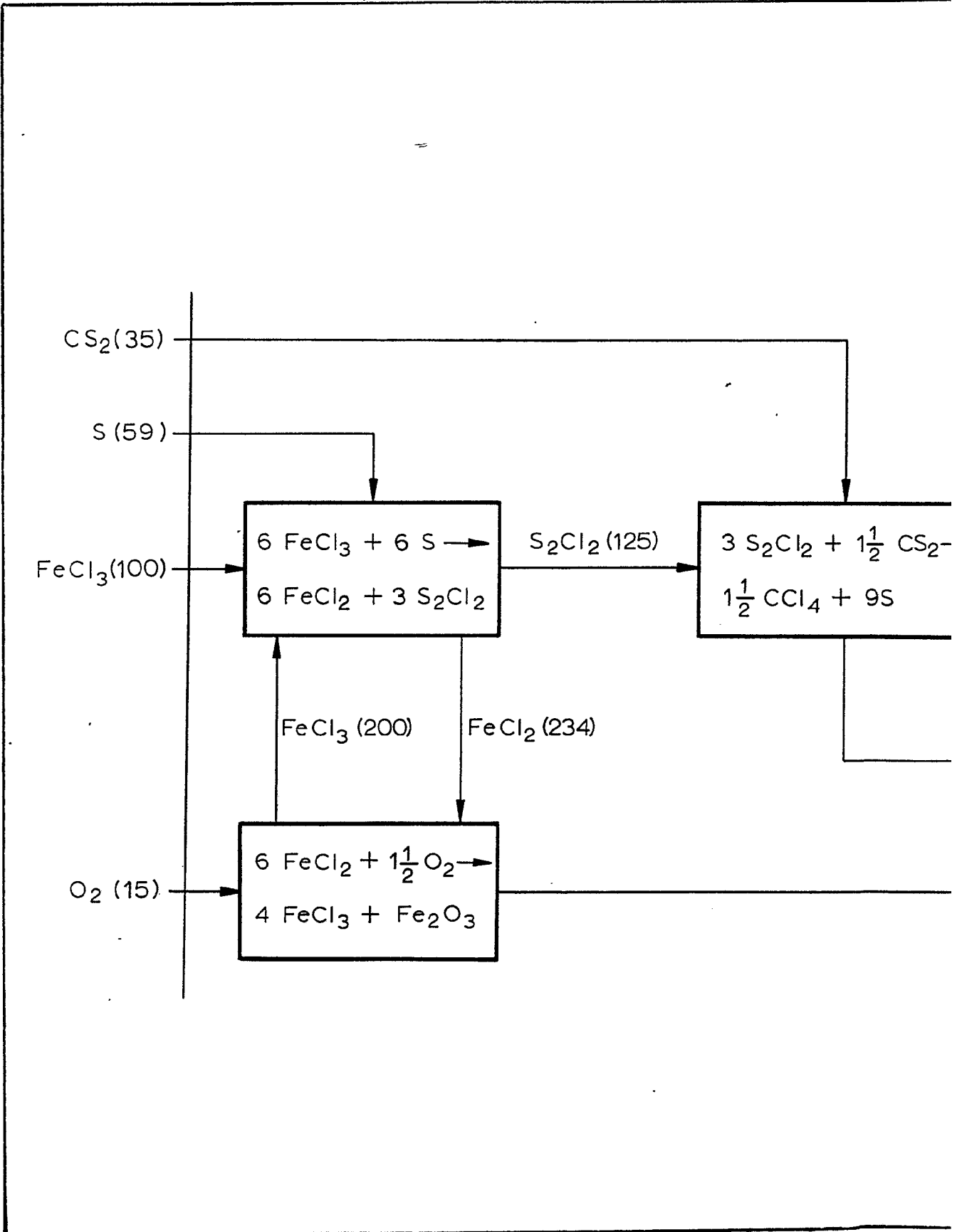
25

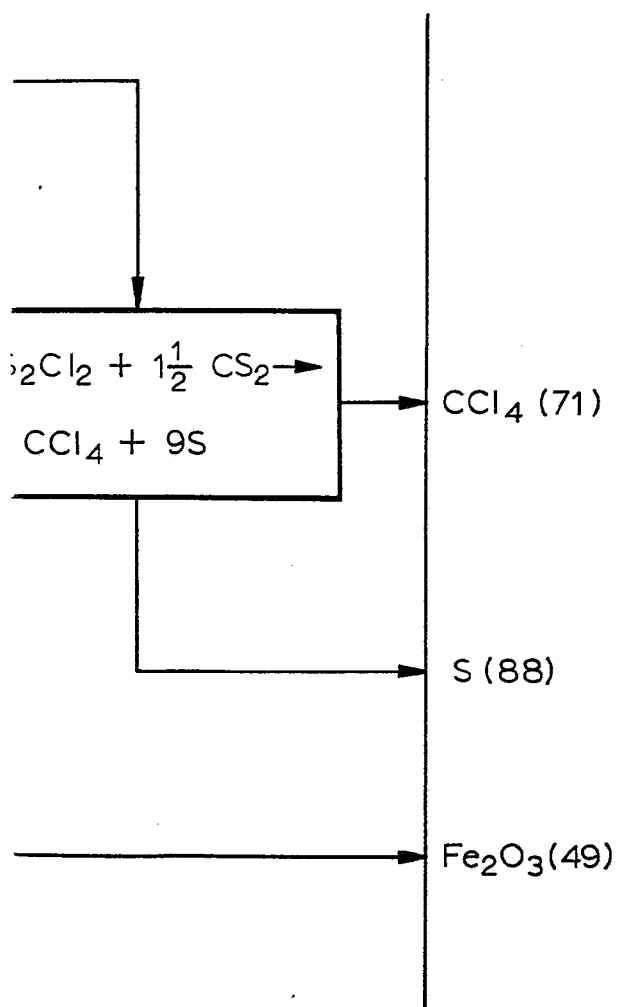
P.P.  


30



ESCALA BARRIALE  
 Madrid, 20 de abril de 1.978  
 BERNARDO UNZUELA  
 P. 3





ESCALA VARIABLE  
 Madrid, 20 de abril de 1.978  
 BERNARDO UNGRYA

P. 1