



ESPAÑA

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

PATENTE DE INVENCION

(10) ES	(11) NUMERO 477.258	(12) AI
(21)	(22) FECHA DE PRESENTACION 29-1-79	

(30) PRIORIDADES:		
(31) NUMERO 882.845	(32) FECHA 2-3-78	(33) PAIS EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL C 01 G	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
(64) TITULO DE LA INVENCION "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE UN CLORURO DE TITANIO"		
(71) SOLICITANTE (S) UOP INC (Case 183 4)		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE Ten UOP Plaza-Algonquin & Mt. Prospect Roads, Des Plaines, Illinois 60016, Estados Unidos de América.		
(72) INVENTOR (ES) William Kent Tolley		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.- 71063)		

lfg

1 El titanio en forma metálica o como un compuesto es --
un elemento importante en las series químicas. Por ejem--
plo, se utiliza dióxido de titanio en pigmentos para pintu--
ras, en cauchos y plásticos blancos, en revestimientos de
5 suelos, material de vidrio y cerámica, tintas para pintar,
y como agente opacificador en papeles. Otros compuestos --
de titanio se utilizan en electrónica. Como retardadores
del fuego y como agentes de impermeabilización. El metal
puede utilizarse como tal o en forma de aleación como ma--
10 terial para la construcción en aeronaves, en motores de --
reacción a chorro, en equipo marino, maquinaria textil, --
instrumentos quirúrgicos, accesorios de ortopedia, equipo
para deportes y equipo de manipulación de alimentos. Has--
ta ahora, en la recuperación del titanio a partir de fuen--
15 tes que contienen titanio tales como ilmenita y rutilo, el
titanio se ha sometido a etapas de separación que implican
la formación de titanio como un compuesto en estado de va--
lencia +4, consistiendo tales compuestos usualmente en óxi--
do de titanio. Sin embargo, cuando se intenta separar el
20 dióxido de titanio de las impurezas que están contenidas --
también en el mineral, tales como hierro, la hidrólisis --
del dióxido de titanio a temperaturas elevadas da usualmen--
te como resultado el que se obtengan también cantidades re--
lativamente grandes de hierro junto con el titanio.

25 Se ha encontrado ahora posible purificar adicionalmen--
te las cantidades valiosas del metal titanio deseadas libe--
rando dichas cantidades valiosas de las impurezas remanen--
tes tales como compuestos de hierro y de vanadio, haciéndo--
se posible así la obtención de titanio relativamente puro
30 con un rendimiento más alto.

1 Esta invención se refiere a un método nuevo para pu-
rificar compuestos de titanio durante un procedimiento pa-
ra obtener cantidades valiosas de titanio metálico a par-
tir de una fuente que contiene titanio. Más específica--
5 mente, la invención se refiere a un procedimiento para re-
cuperar titanio a partir de una fuente que contiene tita-
nio tal como ilmenita por el cual puede conseguirse una -
separación más neta del titanio de las impurezas conteni-
das en aquélla.

10 Por consiguiente, es un objeto de esta invención pro-
porcionar una mejora en un procedimiento para la produc-
ción de titanio.

 Un objeto adicional de esta invención es proporcio--
nar un procedimiento hidrometalúrgico para la recuperación
15 de titanio a partir de una fuente que contiene titanio, -
obteniéndose el titanio deseado en un estado relativamen-
te más puro.

 En un aspecto, una realización de esta invención re-
side en un procedimiento para la purificación de un cloru-
20 ro de titanio que comprende las etapas de secar dicho clo-
ruro de titanio en una atmósfera de aire, secar adicional-
mente dicho cloruro de titanio en una atmósfera de monóxido
de carbono a una temperatura elevada, tostar el cloru-
ro de titanio seco a una temperatura elevada en presencia
25 de cloro, separar las impurezas volátiles, y recuperar los
compuestos de titanio purificados.

 Una realización específica de esta invención se ha--
lla en un procedimiento para la purificación de cloruro -
de titanio que comprende las etapas de secar tricloruro -
30 de titanio en una atmósfera de aire a una temperatura in-

1 inferior a 100°C, secar adicionalmente dicho tricloruro de
titanio en una atmósfera de monóxido de carbono a una tem-
peratura comprendida dentro del intervalo que va desde --
250° a 750°C, tostar el tricloruro de titanio seco a una
5 temperatura comprendida en el intervalo que va desde 400°
a 750°C en presencia de cloro, separar los compuestos vo-
látiles de hierro y vanadio, y recuperar el dióxido de ti-
tanio y el tetracloruro de titanio purificados.

La presente invención se refiere a un procedimiento
10 para la purificación de un cloruro de titanio que se ha -
obtenido durante el tratamiento de una fuente que contie-
ne titanio para obtener cantidades valiosas del metal ti-
tanio. La fuente que contiene titanio, tal como minera--
les con inclusión de ilmenita y rutilo, los cuales contie-
15 nen también otros metales como contaminantes tales como -
hierro, vanadio, etc, se somete a una tostación reductora
a una temperatura elevada que estará comprendida entre 600°
y 900°C en presencia de un gas reductor tal como hidróge-
no o monóxido de carbono. En la realización preferida, -
20 la tostación reductora se efectúa sobre una fuente que --
contiene el metal tal como un mineral, que se ha tritura-
do a un tamaño de partícula menor que 149 micras, a una -
temperatura de 750°C durante un período comprendido entre
0,5 y 2 horas. La atmósfera reductora que se utiliza pa-
25 ra conseguir la finalidad de la tostación comprende usual-
mente una mezcla de aproximadamente 50% de monóxido de --
carbono y 50% de hidrógeno, utilizándose un exceso de re-
ductor a fin de reducir completamente el hierro que está
presente en el sistema al estado metálico. A continuación
30 de la tostación reductora de la fuente que contiene el --

1 metal, dicha fuente se somete luego a una lixiviación con
cloruro de hidrógeno acuoso, la cual se efectúa también a
una temperatura elevada comprendida usualmente en el in-
tervalo, que va de 80° a 110°C, durante un período de tiem-
5 po comprendido entre 0,25 horas y 1 hora de duración. --
Una vez completada la etapa de lixiviación, la solución --
resultante se enfría después de ello a una temperatura --
comprendida entre 0° y 20°C con objeto de efectuar una --
cristalización o precipitación del cloruro ferroso. La -
10 solución enfriada, que se mantiene en el intervalo de tem-
peratura inferior a la del ambiente anteriormente indica-
do por medios externos tales como un baño de hielo o ser-
pentines de enfriamiento, se satura después con cloruro -
de hidrógeno gaseoso con el fin de asegurar una precipita-
15 ción completa del hierro. Después de someter la solución
que contiene cloruro ferroso sólido y cloruro de titanio
soluble a la etapa de saturación antes indicada durante un
período de tiempo que puede tener una duración compendi-
da entre 0,5 y 2 horas, la solución se somete a una sepa-
20 ración sólido-líquido por la cual los cristales de cloru-
ro ferroso sólido se separan del compuesto de titanio so-
luble contenido en el líquido de lixiviación.

Los cristales de cloruro ferroso sólido pueden lavar
se luego con agua y tratarse a una temperatura elevada de
25 aproximadamente 400°C con lo que se separa cloruro de hi-
drógeno gaseoso y se recircula a la etapa de saturación y
precipitación del procedimiento, separándose y recuperán-
dose los sólidos que comprenden óxido férrico y ganga.

El líquido de lixiviación impregnante que contiene -
30 el compuesto de cloruro de titanio sólido así como algunas

1 impurezas que no se han separado totalmente por las eta--
pas anteriores, se hace pasar luego a una etapa de calen-
tamiento moderado en la que la temperatura se eleva a un
5 intervalo comprendido entre 20° y 30°C. En esta etapa de
calentamiento moderado, el cloruro de titanio soluble pre-
cipitará en forma de cristales de tricloruro de titanio -
hidratado, conteniendo dichos cristales también impurezas
tales como hierro, vanadio, cromo y cadmio.

10 El tricloruro de titanio hidratado recuperado puede
purificarse luego sometiendo los cristales a una serie de
etapas de purificación. Estas etapas incluirán secar el
tricloruro de titanio hidratado en una atmósfera oxidante
que está constituida por aire, efectuándose dicho secado
15 a temperaturas menores que 100°C, y comprendidas preferi-
blemente en un intervalo de 25° a 50°C. A continuación -
del secado del tricloruro de titanio en la atmósfera de -
aire, los cristales se someten luego a una etapa de seca-
do adicional utilizando una atmósfera de monóxido de car-
bono, efectuándose dicho secado a una temperatura compren-
20 dida en el intervalo que va desde 250° a 750°C. La pre--
sión bajo la cual se efectúa el secado ulterior del triclo-
ruro de titanio puede estar comprendida entre 1 y 0,1 at-
mósferas, efectuándose el secado de los cristales durante
un período que puede estar comprendido entre 0,5 y 2 ho--
25 ras de duración, dependiendo el tiempo de secado de la --
temperatura y presión particulares que se empleen durante
la etapa de secado.

30 A continuación del secado de los cristales en una at-
mósfera de monóxido de carbono, los cristales se tuestan
luego a una temperatura comprendida en el intervalo que -

1 - va desde 400° a 750°C en la atmósfera de monóxido de carbono y en presencia de cloro gaseoso que se carga al recipiente resistente a la presión empleado en la reacción. -
5 En la realización preferida de la invención, la presión combinada de monóxido de carbono-cloro estará comprendida entre 1 y 5 atmósferas. Además, otro parámetro de operación de la etapa de tostación de la presente invención implica la duración de dicha etapa, efectuándose la tostación durante un período de tiempo que puede estar comprendido entre 0,5 y 2 horas. Una vez completada la etapa de
10 tostación, las impurezas volátiles que comprenden compuestos de hierro, vanadio, cromo y cadmio que se encuentran en forma de vapores se separarán y descargarán del recipiente de operación, mientras que los sólidos que comprenden tetracloruro de titanio y dióxido de titanio purificados pueden recuperarse y pasarse al almacenamiento.

15 El procedimiento para la purificación de cloruro de titanio puede efectuarse de cualquier manera adecuada, y puede comprender una operación por cargas o de tipo continuo. Por ejemplo, cuando se utiliza una operación de tipo por cargas, una cantidad de la fuente de mineral se
20 coloca en un aparato apropiado tal como un horno en el que se somete a temperaturas comprendidas dentro del intervalo que va desde 600° a 900°C en presencia de un reductor que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono gaseosos. Después de sufrir la tostación reductora, -
25 la fuente de mineral puede ponerse luego en un segundo aparato que comprende un recipiente de lixiviación. En este recipiente, el mineral se lixivía a una temperatura elevada comprendida entre 80° y 110°C por contacto con una so-

1 - solución de lixiviación de cloruro de hidrógeno acuoso. Des-
pués de la lixiviación, la solución se pone luego en un -
aparato que se mantiene a temperaturas inferiores a las -
del ambiente, comprendidas entre 0° y 20°C, con lo que se
5 efectúa la cristalización de los compuestos de hierro ta-
les como cloruro ferroso. Además de mantener la tempera-
tura de la solución de lixiviación en una zona inferior a
la del ambiente, la solución de lixiviación se pone tam--
bién en contacto con cloruro de hidrógeno gaseoso en orden
10 a saturar la solución y asegurar una precipitación lo más
completa posible de los compuestos de hierro. Después de
la cristalización del cloruro ferroso, el cloruro de tita-
nio soluble contenido en el líquido de lixiviación se se-
para del cloruro ferroso sólido por medios convencionales
15 tales como medios de decantación, filtración o centrifuga-
ción.

El líquido de lixiviación que se ha separado se pone
después en otro aparato adicional en el que el líquido de
lixiviación se calienta a una temperatura comprendida en-
20 tre 20° y 30°C, con objeto de cristalizar el tricloruro -
de titanio. Los cristales de tricloruro de titanio hidra-
tado que pueden contener todavía compuestos indeseables -
tales como compuestos de hierro y de vanadio, se introdu-
cen después en un aparato de secado y se calientan a una
25 temperatura inferior a 100°C, efectuándose el secado en -
presencia de aire. Después de ello, los cristales se - -
transfieren a un horno de secado en el que se secan adi--
cionalmente a una temperatura elevada comprendida dentro
del intervalo indicado anteriormente en esta memoria en -
30 una atmósfera de monóxido de carbono. Después del secado

1 en la atmósfera de monóxido de carbono durante un período
de tiempo determinado, se carga cloro gaseoso al aparato
mientras que se mantiene la temperatura en un nivel prede-
terminado dentro del intervalo que va desde 400° a 750°C.
5 La acción del cloro gaseoso sobre los cristales dará como
resultado la vaporización de los compuesto volátiles de -
hierro y vanadio que pueden ser desprendidos en forma de
vapores y recuperados. Después de mantener el aparato a
la presión de monóxido de carbono y a la temperatura prede-
10 terminadas durante el período de tiempo deseado se inte--
rrumpe el calentamiento, se elimina cualquier exceso de -
presión por comunicación con la atmósfera y se recuperan
el tetracloruro de titanio y/o el dióxido de titanio sólidos
que se han formado.

15 Se considera también dentro del alcance de esta in--
vención que el procedimiento de dicha invención puede efec-
tuarse de una manera continua. Cuando debe emplearse un
tal tipo de operación, la fuente de mineral se carga con-
tinuamente a un horno de tostación en el que se somete a
20 una tostación reductora en presencia de un reductor del -
tipo indicado anteriormente en esta memoria, efectuándose
dicha tostación a temperaturas comprendidas entre 600° y
900°C. Después del paso a través del horno durante un --
período de tiempo predeterminado, el mineral se descarga
25 continuamente de dicho horno y se carga a un aparato de -
lixiviación en el que se mantiene a una temperatura com--
prendida entre 80° y 110°C. En el aparato de lixiviación,
la fuente se pone en contacto con una solución de lixivía-
ción de cloruro de hidrógeno acuoso que se carga también
30 continuamente al aparato. Después de ser lixiviada a esta

1 - temperatura durante un período de tiempo predeterminado,
la solución de lixiviación se retira continuamente y se -
pasa a una zona de cristalización que se mantiene a tempe-
raturas inferiores a las del ambiente comprendidas dentro
5 del intervalo indicado anteriormente en esta memoria. En
la zona de cristalización, la solución de lixiviación se
pone en contacto con cloruro de hidrógeno gaseoso que se
carga continuamente a la zona de cristalización con el --
fin de saturar la solución y contribuir a la precipitación
10 del cloruro ferroso que está presente en la fuente de mi-
neral como un contaminante o impureza. El líquido de li-
xivación impregnante se retira continuamente de la zona
de cristalización y se pasa a una segunda zona de crista-
lización en la que el líquido de lixiviación se calienta
15 suavemente a una temperatura comprendida entre 20º y 30ºC.
La elevación de la temperatura permitirá la cristalización
del tricloruro de titanio en forma de cristales hidrata--
dos. Después de un período de tiempo predeterminado en -
la zona de cristalización, los cristales hidratados se re-
20 tiran y se separan continuamente del líquido de lixiviación
gastado. Los cristales de tricloruro de titanio hidrata-
do sólido se hacen pasar luego continuamente a un horno -
de secado en el que se hacen avanzar a lo largo del mismo
en una atmósfera de aire mientras que se mantiene la tem-
25 peratura por debajo de 100ºC. Después del paso continuo
a través de este horno, los cristales se cargan a un se--
gundo horno de secado en el cual se someten a una segunda
etapa de secado a una temperatura elevada que va desde --
250º a 750ºC en una atmósfera de monóxido de carbono, car-
30 gándose también el monóxido de carbono continuamente a es

1 te horno. Una vez completada la segunda etapa de secado,
los cristales se hacen pasar continuamente en una atmósfe
ra de monóxido de carbono a un horno de tostación en el -
que se ponen en contacto con cloro gaseoso mientras que
5 se mantiene la temperatura dentro del intervalo que va --
desde 400° a 750°C. Después del paso a través de este -
horno de tostación durante un período de tiempo predeter-
minado, las impurezas que comprenden compuestos de hierro
que no se precipitaron en las etapas anteriores así como
10 compuestos de vanadio se separan en la forma de vapores o
gases mientras que las cantidades valiosas de titanio de-
seadas tales como tetracloruro de titanio y/o dióxido de
titanio se separan continuamente y se hacen pasar al alma
cenamiento para su tratamiento ulterior, si así se desea.

15 Los ejemplos siguientes se dan para fines de ilustra
ción del procedimiento de esta invención. No obstante, -
debe entenderse que tales ejemplos se dan meramente para
fines de ilustración y que la presente invención no se li
20 mita necesariamente a los mismos.

EJEMPLO I

Un mineral de ilmenita puede triturarse y clasificar
se a tamaño inferior a 149 micras. Después de esto, el -
mineral de ilmenita clasificado puede ponerse en un tubo
rotativo de cuarzo y calentarse a una temperatura de - -
25 750°C en atmósfera de nitrógeno seco. Una vez alcanzada
esta temperatura de tostación, el mineral puede tostarse
durante un período de 1 hora en una corriente de gas re--
ductor constituida por 320 ml/minuto de monóxido de carbo
no y 320 ml/minuto de hidrógeno. Al final de este perio-
do, el mineral puede enfriarse en una corriente de nitró-

1 - geno hasta que el mismo ha alcanzado la temperatura ambien
te. El mineral puede lixivarse luego con 300 cm³ de una
solución de lixiviación que contiene ácido clorhídrico --
concentrado, efectuándose la lixiviación a temperaturas --
5 comprendidas entre 85° y 100°C bajo agitación durante un
período de 1 hora. La solución puede dejarse enfriar se-
guidamente y filtrarse. El líquido de lixiviación impreg
nante puede ponerse después en un matraz y enfriarse desde
10 la temperatura ambiente a aproximadamente 5°C por medio -
de un baño de hielo y purgarse con cloruro de hidrógeno -
gaseoso hasta que la solución está saturada. La solución
se deja luego en reposo durante un período de 0,5 horas,
durante cuyo tiempo puede precipitar el cloruro ferroso.
Los sólidos pueden separarse después por filtración, y el
15 líquido de lixiviación impregnante que contiene tricloru-
ro de titanio puede calentarse luego moderadamente a una
temperatura de 25°C mientras que se mantiene la solución
en una atmósfera exenta de oxígeno. El tricloruro de ti-
tanio precipitará una vez que la temperatura haya alcanza
20 do 25°C.

Se sometieron cristales de tetracloruro de titanio -
(4 gramos) a una etapa de secado en una atmósfera de aire
a 45°C y se pusieron luego en un horno tubular y se calen
taron lentamente a una temperatura de 400°C bajo una atmós
25 fera protectora de monóxido de carbono. A continuación -
de esto, los cristales se sometieron luego a una tostación
en atmósfera de cloro gaseoso a una temperatura de 750°C
durante un período de 1 hora. Al final de este período -
de tiempo, se interrumpió el calentamiento y los cristales
30 se dejaron enfriar mientras que se mantenía la carga de -

1 - cloro gaseoso. El residuo que quedaba se analizó y se en-
contró que estaba constituido por 71% de titanil, menos -
de 0,1% de hierro y 0,05% de vanadio. Un análisis de ra-
5 yos X del residuo descubrió un diagrama intenso de rutilo
y débil de anatasa.

EJEMPLO II

En este ejemplo, 10 gramos de tricloruro de titanio
que se prepara de una manera similar a la indicada en el
Ejemplo I anterior se sometieron a una etapa de secado en
10 una atmósfera de aire a 40°C y se calentaron luego a 250°C
y se secaron bajo una atmósfera protectora de monóxido de
carbono. A continuación de esto, la carga se cloró duran-
te 15 minutos para separar el cloruro ferroso. El horno
tubular y la carga se calentaron luego a una temperatura
15 de 450°C en una atmósfera protectora de monóxido de carbo-
no y, después de alcanzar esta temperatura se cloraron --
por adición de cloro gaseoso durante un período de 1 ho--
ra. Cuando se calentó a una temperatura de 250°C y se clg
ró, una pequeña cantidad de cristales de color de cobre -
20 se expulsaron del horno tubular por soplado mientras que
se formaron en el horno cristales negros. El tricloruro
de titanio se volvió pardo después de la primera cloración,
mientras que el calentamiento adicional a la temperatura
elevada causó una gran acumulación de los cristales de co
25 lor de cobre, los cuales se volvieron negros al abrir el
horno. El análisis de los cristales negros demostró que
estaban constituidos por 0,01% de titanio, 30% de hierro,
con menos de 0,001% de vanadio presente en los cristales.
Además, un análisis de rayos X de los cristales demostró
30 que éstos eran amorfos. Al final de la cloración de 1 -

1 hora a 450°C, el residuo era un sólido de color pardo claro. El análisis del residuo sólido demostró que estaba -
constituido por 64% de titanio, 1,8% de hierro y 0,1% de
5 vanadio, mientras que el análisis de rayos X descubrió un
diagrama intenso de rutilo más un diagrama de anatasa.

10

15

20

25

30

1

REIVINDICACIONES

5

10

Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

15

1ª.- Un procedimiento para la purificación de un cloruro de titanio, que comprende las etapas de: (a) secar dicho cloruro de titanio en una atmósfera de aire; (b) secar adicionalmente dicho cloruro de titanio en una atmósfera de monóxido de carbono a una temperatura elevada; (c) tostar el cloruro de titanio secado a una temperatura elevada en presencia de cloro; (d) separar las impurezas volátiles; y (e) recuperar los compuestos de titanio purificados.

20

2ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª, en el que dicho cloruro de titanio es tricloruro de titanio.

25

3ª.- El procedimiento de la reivindicación 1ª ó 2ª, en el que el secado de dicho cloruro de titanio en una atmósfera de aire se efectúa a una temperatura inferior a aproximadamente 100°C.

30

4ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 3ª, en el que el secado de dicho cloruro de titanio en una atmósfera de monóxido de carbono se efectúa a una temperatura comprendida dentro del intervalo que va

1 desde aproximadamente 250º a aproximadamente 750ºC.

5 5ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, en el que la tostación de dicho cloruro de titanio en presencia de cloro se efectúa a una temperatura comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 400º a aproximadamente 750ºC.

10 6ª.- El procedimiento de cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, en el que los compuestos de titanio purificados comprenden dióxido de titanio y tetracloruro de titanio.

7ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PURIFICACION DE UN CLORURO DE TITANIO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

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

Madrid, 26. FEB. 1979

P.A.

20 Alberto de Elzaburu
Por Poder

20

25

30

ARS/.

20029