



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 316**

51 Int. Cl.:
C01G 23/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08802799 .0**

96 Fecha de presentación : **07.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2200942**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.2010**

54 Título: **Método multi-etapa para la producción de dióxido de titanio.**

30 Prioridad: **12.10.2007 DE 10 2007 049 296**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
31.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
31.08.2011

73 Titular/es: **KRONOS INTERNATIONAL, Inc.**
Postfach 10 07 20
51307 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Gruber, Rainer**

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 364 316 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

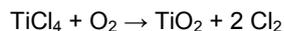
Método multi-etapa para la producción de dióxido de titanio

Ámbito de la invención

- 5 La invención se refiere a la producción de dióxido de titanio por oxidación de tetracloruro de titanio en un procedimiento de múltiples etapas, en el cual tanto el oxígeno como el tetracloruro de titanio se dosifican en múltiples etapas.

Aspecto tecnológico de la invención

- 10 En uno de los procedimientos aplicados comercialmente para la producción de partículas de pigmento de dióxido de titanio, el denominado procedimiento del cloruro, se hace reaccionar tetracloruro de titanio (TiCl₄) con un gas oxidante tal como oxígeno, aire, etc., así como con determinados aditivos en un reactor tubular para dar dióxido de titanio y gas cloro:



Las partículas de TiO₂ se separan a continuación del gas cloro. Como aditivos se conocen AlCl₃ como agente transformador en rutilo, así como vapor de agua o sales alcalinas como formadores de gérmenes.

- 15 Habitualmente, el proceso de oxidación se lleva a cabo en una sola etapa, es decir los componentes de la reacción (eductos) oxígeno y tetracloruro de titanio gaseoso se introducen respectivamente dosificados en un solo punto del reactor. En virtud de la elevada energía de activación de la oxidación de TiO₄, antes de la dosificación los eductos se tienen que calentar de tal modo que se alcance una temperatura adiabática de la mezcla de al menos aproximadamente 740°C. La reacción de oxidación es fuertemente exotérmica, de modo que tras la conversión completa se alcanza una temperatura de reacción adiabática de aproximadamente 1850°C. Hasta la separación del pigmento formado de la mezcla gaseosa en un filtro, esta mezcla se tiene que enfriar hasta a lo sumo 450°C para evitar daños en el filtro. Energéticamente, esta conducción del proceso no es satisfactoria, puesto que grandes cantidades de calor se disipan en el sistema del agua de refrigeración. También en lo referente a la calidad del producto, la oxidación en una sola etapa no es ventajosa, puesto que la amplia zona de calefacción fomenta la formación de agregados duros de TiO₂.
- 20
- 25

Así, en el estado actual de la técnica existen diferentes desarrollos para conducir el proceso en múltiples etapas. Conforme al documento GB 1 064 569 tanto el TiCl₄ como el O₂ se dosifican en dos etapas, bastando la correspondiente cantidad de O₂ para oxidar totalmente la correspondiente cantidad de TiCl₄. La doctrina conforme al documento US 4,053,577 prevé que a lo sumo uno de los eductos sea introducido en el reactor en dos etapas.

- 30 En el procedimiento conforme a los documentos GB 2 037 266, US 4,803,056 y EP 0 583 063 B1 se introduce TiCl₄ gaseoso en dos o más etapas en una corriente de oxígeno caliente.

- El procedimiento conforme al documento EP 0 852 568 B1 prevé dosificar también el oxígeno junto al TiCl₄ en dos etapas. La finalidad de este procedimiento es sin embargo el control eficaz del tamaño medio de las partículas de TiO₂ y, con ello, el matiz del color del cuerpo de base del pigmento de TiO₂. Aquí, en una corriente de oxígeno calentada aproximadamente a 950°C se introduce primeramente vapor de TiCl₄ calentado a aproximadamente 400°C. En la zona de reacción subsiguiente se forman las partículas de TiO₂ y tiene lugar el crecimiento de las partículas. En un segundo punto de introducción se aporta vapor de TiCl₄ menos fuertemente calentado (aproximadamente a 180°C). El oxígeno se introduce en el segundo punto de introducción con una temperatura comprendida entre 25 y 1040°C, siendo suficiente la temperatura de la mezcla para iniciar la reacción.
- 35

- 40 El procedimiento de múltiples etapas conforme al documento US 6,387,347 debe reducir, además, la formación de aglomerados. Para ello, la corriente gaseosa de TiCl₄, ya caliente, se divide en el reactor antes de la dosificación en dos corrientes parciales. Una corriente parcial se oxida en la primera etapa del reactor. La segunda corriente parcial se enfría por introducción, por pulverización, de TiCl₄ líquido (des-sobrecalentamiento) y se dosifica a continuación en el reactor. El "des-sobrecalentamiento" tiene lugar fuera del reactor, no sobrepasándose la temperatura de condensación de la corriente global.
- 45

El documento US 2007/0172414 A1 da a conocer un procedimiento de múltiples etapas para la reacción de TiCl₄ y O₂, en el cual en la primera etapa se introduce en el reactor TiCl₄ gaseoso y, en la segunda etapa, TiCl₄ líquido, presentándose el oxígeno en la primera etapa de reacción en forma sobreestequiométrica. Este procedimiento hace posible ahorros de energía y una mejora del espectro del tamaño de las partículas.

- 50 Presentación de objetivos y breve resumen de la invención

El objetivo de la presente invención consistía en conseguir un procedimiento para la producción de dióxido de titanio por oxidación de tetracloruro de titanio, el cual frente a los procedimientos conocidos en el estado actual de la técnica hiciera posible mayores ahorros de energía.

La solución del problema consiste en un procedimiento de múltiples etapas para la producción de dióxido de titanio, por reacción de tetracloruro de titanio con oxígeno en un reactor, caracterizado por las siguientes etapas:

- 5 a) introducción de TiCl_4 gaseoso en una corriente precalentada que contiene oxígeno en una primera zona de reacción del reactor, en donde la relación molar de $\text{TiCl}_4 : \text{O}_2$ en la zona de reacción es al menos 1 y donde se forma una suspensión de gases que contiene TiO_2 .
- b) conducción subsiguiente de la suspensión de gases que contiene TiO_2 a al menos una zona de reacción subsiguiente,
- 10 c) introducción de un gas que contiene oxígeno y TiCl_4 líquido en la al menos una zona de reacción subsiguiente y subsiguiente formación de TiO_2 en la suspensión de gases, en donde el gas que contiene oxígeno presenta antes de la reacción una temperatura inferior a 50°C .

Otras formas ventajosas de ejecución de la invención se describen en las reivindicaciones subordinadas.

Descripción de la invención

- 15 El procedimiento conforme a la invención se diferencia del citado procedimiento del cloruro de múltiples etapas para la producción de dióxido de titanio del estado actual de la técnica, porque el TiCl_4 se dosifica en la primera etapa (etapa a) en forma gaseosa y frente al oxígeno de forma estequiométrica o en exceso y, en la segunda y eventualmente siguientes etapas (etapa c), en forma líquida y subestequiométrica.

En la etapa a) reaccionan TiCl_4 y O_2 en una primera zona de reacción del reactor y forman una suspensión de gases que contiene TiO_2 (primera etapa).

- 20 En la etapa b) la suspensión de gases que contiene TiO_2 se continua conduciendo a al menos una subsiguiente zona de reacción.

En la etapa c), en la al menos siguiente zona de reacción, se introduce gas que contiene oxígeno y TiCl_4 líquido formándose más TiO_2 en la suspensión de gases (segunda etapa).

El procedimiento se puede conducir en dos etapas o en más de dos etapas. En la primera etapa (etapa a) la temperatura del gas precalentado que contiene oxígeno es aproximadamente de al menos 950°C .

- 25 En el procedimiento conforme a la invención el gas que contiene oxígeno se introduce "frío" en al menos la siguiente etapa, es decir a una temperatura inferior a aproximadamente 50°C , por ejemplo a una temperatura de aproximadamente 30°C . Esta forma de ejecutar el procedimiento conduce a una eficiencia energética aún mejor, puesto que sólo se ha de calentar la parte del gas que contiene oxígeno de la primera etapa para disponer de la energía de activación para la reacción. En todas las demás etapas la energía de activación se produce por la entalpía de la reacción de oxidación del TiCl_4 , liberada en las etapas anteriores.

- 30 En una forma de ejecución ulterior del procedimiento, en la etapa a) se introduce en el reactor el TiCl_4 gaseoso mezclado con gas que contiene oxígeno. Es ventajoso que la proporción de O_2 en la mezcla de gases sea como máximo aproximadamente de 20% en volumen. Para evitar una reacción anticipada de los componentes en la mezcla de gases, la temperatura de la mezcla de gases debería ser como máximo 900°C . La introducción de TiCl_4 gaseoso mezclado con gas que contiene oxígeno previene la formación de defectos en la estructura del TiO_2 y conduce a una mejor transparencia del pigmento de TiO_2 producido.

En una ejecución particular de la invención el procedimiento se lleva a cabo en un reactor tubular cilíndrico.

Ejemplo de ejecución del procedimiento

- 40 La forma de ejecución descrita a continuación sólo representa una posible forma de ejecución de la invención y no se debe entender como una limitación de la invención.

- 45 El procedimiento se ejecuta en dos etapas, dosificándose el TiCl_4 en cantidades iguales en la primera y segunda etapa. En la primera etapa la temperatura de la corriente que contiene oxígeno es 1650°C y la del TiCl_4 gaseoso introducido, 450°C . La relación molar $\text{TiCl}_4 : \text{O}_2$ en la primera zona de reacción es aproximadamente 1. Aguas abajo de la primera etapa, en un lugar en el que la reacción de la primera etapa ha transcurrido por completo, se dosifican primeramente un gas que contiene oxígeno y, después, TiCl_4 líquido. En la segunda etapa la temperatura del gas introducido que contiene oxígeno es 30°C y la del TiCl_4 líquido introducido, igualmente 30°C .

- 50 Frente al modo de proceder habitual en una sola etapa, en esta forma de ejecución del procedimiento conforme a la invención se eligen ciertamente las mismas temperaturas en la primera etapa de combustión, pero por las cantidades a calentar claramente inferiores del gas que contiene oxígeno y del TiCl_4 en la primera etapa resulta un considerable ahorro de energía en el calentamiento previo de los eductos. Por el contrario, en la segunda etapa no se tienen que calentar los eductos. El ahorro de energía conseguido en total corresponde aproximadamente a la relación de distribución del TiCl_4 entre las dos etapas, es decir en el presente ejemplo aproximadamente 50%.

Puesto que la forma de ejecución descrita sólo representa una posible forma de ejecución de la invención, el procedimiento conforme a la invención abarca también opcionalmente la dosificación de aditivos, conocida por el experto en la materia, para la conversión en rutilo (por ejemplo AlCl_3) y para la formación de gérmenes (por ejemplo sales alcalinas) en la zona de reacción.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de múltiples etapas para la producción de dióxido de titanio por reacción de tetracloruro de titanio con oxígeno en un reactor, caracterizado por las siguientes etapas:
 - 5 a) introducción de TiCl_4 gaseoso en una corriente precalentada que contiene oxígeno en una primera zona de reacción del reactor, en donde la relación molar de $\text{TiCl}_4 : \text{O}_2$ en la zona de reacción es al menos 1 y donde se forma una suspensión de gases que contiene partículas de TiO_2 .
 - b) conducción subsiguiente de la suspensión de gases que contiene partículas de TiO_2 al menos a una zona de reacción subsiguiente,
 - 10 c) introducción de un gas que contiene oxígeno y TiCl_4 líquido en la al menos una zona de reacción subsiguiente y subsiguiente formación de TiO_2 en la suspensión de gases, en donde el gas que contiene oxígeno presenta antes de la reacción una temperatura inferior a 50°C .
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa c) se introducen primero oxígeno y, a continuación, TiCl_4 .
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque la temperatura del gas que contiene oxígeno en la etapa a) antes de la reacción es aproximadamente al menos 950°C .
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la zona de reacción subsiguiente se encuentra en el reactor allí donde la reacción conforme a la etapa a) ha transcurrido completamente.
5. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa a) el TiCl_4 gaseoso se introduce mezclado con oxígeno.
- 20 6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque en la etapa a) la proporción de O_2 en la mezcla de gases es aproximadamente como máximo 20% en volumen.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque la temperatura de la mezcla de gases es aproximadamente como máximo 900°C .