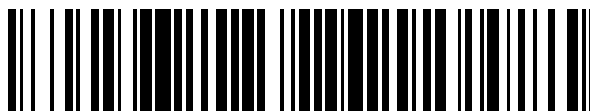


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 375 236**

51 Int. Cl.:  
**C01G 23/02** (2006.01)  
**C22B 34/12** (2006.01)

12

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08871063 .7**
- 96 Fecha de presentación: **29.12.2008**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2244980**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2010**

54 Título: **LA PRODUCCIÓN DE TRIFLUORURO DE TITANIO.**

30 Prioridad:  
**14.01.2008 ZA 200800404**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**28.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**28.02.2012**

73 Titular/es:  
**Peruke (Proprietary) Limited**  
**44 Main Street**  
**2001 Johannesburg, ZA**

72 Inventor/es:  
**PRETORIUS, Gerard**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

**ES 2 375 236 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

La producción de trifluoruro de titanio

Esta invención se refiere a la producción de trifluoruro de titanio (TiF<sub>3</sub>).

5 Como se describe en el documento WO 2006/079887 A2, el TiF<sub>3</sub> es un producto intermedio preferido para producir Ti metálico después de reducción con agentes reductores como Al, Mg, Na o Ca.

La presente invención proporciona un proceso eficaz y económico para la producción de trifluoruro de titanio.

10 La firma solicitante es consciente de la existencia del documento WO 2006/079887 A2 en el cual el TiF<sub>3</sub> se produce a partir de materiales que contienen titanio, tales como ilmenita por reducción de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>TiF<sub>6</sub>. Sin embargo, este proceso requiere la reducción de Ti(IV) con aluminio y, por consiguiente, es un proceso más costoso que el de la presente invención. El método de la presente invención proporciona un proceso económico para reducir Ti(IV) a Ti(III).

15 En condiciones ácidas, los metales de transición M y sus aleaciones, en los cuales M puede ser manganeso, hierro, cobalto, níquel o zinc pueden reducir Ti(IV) a Ti(III). Además, debido a que estos materiales tienen menor afinidad que el titanio para los iones fluoruro, es posible formar NH<sub>4</sub>TiF<sub>4</sub> o u otros complejos de fluoruro sin interferencia de M. Sin embargo, el ion M<sup>2+</sup> tiene que ser estabilizado para impedirle que se oxide y co-precipite. La firma solicitante ha encontrado que se pueden evitar la oxidación y co-precipitación del metal mediante la formación de una sal doble de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> añadiendo NH<sub>4</sub>Cl (aproximadamente 4,4 mole por mol de M<sup>2+</sup>) o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (aproximadamente 2,2 moles per mol de M<sup>2+</sup>) a la solución de reducción.

20 La firma solicitante ha encontrado que con la adición de NH<sub>4</sub>OH o NH<sub>4</sub>F resulta una solución tampón que estabiliza el pH de la solución de reducción en un valor entre 4 y 5. Se postula que en estas condiciones, el NH<sub>4</sub>OH o NH<sub>4</sub>F forma un complejo no usual, NH<sub>4</sub>TiF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>OH o NH<sub>4</sub>TiF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F que precipita de la solución. Este complejo es estable incluso cuando está seco. El M<sup>2+</sup> puede ser lavado de este complejo para dejar un precursor limpio que puede ser descompuesto para producir TiF<sub>3</sub>.

25 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un método para la producción de trifluoruro de titanio a partir de un material que contiene titanio, incluyendo dicho método las etapas de:

producir una solución de fluoruro de Ti(IV) a partir del material que contiene titanio,

reducir el Ti(IV) en solución con un metal de transición o una aleación del metal de transición, en el cual el metal de transición se selecciona de manganeso, hierro, cobalto, níquel y zinc para producir una solución que contiene Ti(III),

30 añadir una sal que contenga amonio y amoniaco o fluoruro de amonio o una de sus mezclas a la solución que contiene Ti(III) para producir un precipitado, y

pirolizar el precipitado para producir trifluoruro de titanio.

Los metales anteriores tienen todos potenciales redox que favorecen la reducción de Ti(IV) a Ti(III) y producen M<sup>2+</sup> en las condiciones de la reducción. Dichos metales forman también la sal doble de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub> por adición de NH<sub>4</sub>Cl o (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en las relaciones antes establecidas.

35 Producir la solución de Ti(IV) a partir del material que contiene titanio se puede realizar por digestión del material en una solución acuosa de HF. La sal que contiene amonio puede ser cloruro. Sin vincularse a ninguna teoría, la firma solicitante cree que el precipitado es NH<sub>4</sub>TiF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>OH o NH<sub>4</sub>TiF<sub>4</sub>·NH<sub>4</sub>F respectivamente.

40 El material que contiene titanio se puede seleccionar de óxidos, hidróxidos y sulfatos de titanio, incluyendo materiales tales como rutilo, anatasa, brookita, pseudo-brookita, y leucoxeno, que son todos materiales que contienen TiO<sub>2</sub>, y escorias titaníferas. La escoria titanífera es un material que contiene TiO<sub>2</sub> producido principalmente a partir de la fusión de ilmenita. La ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>) se puede usar también en el método de la invención, pero requeriría grandes cantidades de HF y produciría cantidades mayores de sub-productos.

El método puede incluir reducir el Ti(IV) con hierro. El hierro puede estar en forma de placas, fragmentos polvo de hierro, aleaciones que contienen hierro y similares.

45 La concentración de solución acuosa de HF puede ser entre aproximadamente 5 y 60%, preferiblemente entre aproximadamente 10 y 30% y, más preferiblemente entre aproximadamente 15 y 25%.

La invención se extiende al trifluoruro de titanio preparado por el método descrito en la presente memoria.

La invención se extiende además al titanio metálico preparado a partir de trifluoruro de titanio producido por un método como el que se describe en la presente memoria.

La invención se extiende a la sal compleja  $\text{NH}_4\text{TiF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ .

La invención se describe ahora a modo de ejemplo, con referencia a los siguientes Ejemplos y la Figura 1 muestra la reducción de  $\text{TiF}_4$  a  $\text{TiF}_3$ .

### Ejemplos

#### 5 Ejemplo 1: Producción de $\text{TiF}_3$ usando hierro como agente reductor

En un recipiente vasiforme de polipropileno de 5 litros, se diluyó HF (2.400 g, 40%) con agua del grifo (2.100 g). A la solución ácida diluida se le añadió lentamente con agitación pasta de anatasa (1,25 kg, aproximadamente 50% de Ti). La reacción de disolución fue exotérmica y la temperatura ascendió a 60-70°C. Después de aproximadamente una hora, la pasta en exceso se separó de la solución por filtración.



El lixiviado acuoso de  $\text{TiF}_4$  se estandarizó luego. A una muestra del lixiviado (75 g) es un crisol de alúmina (250 ml) se añadió lentamente un exceso de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  hasta que no se formó más precipitado. El precipitado se calentó hasta sequedad en una placa caliente y el crisol se calentó en un horno a 1000°C. Después de descomposición (en cuyo momento no tuvo lugar formación de humo) el rendimiento de  $\text{TiO}_2$ , después de enfriar fue 10,2 g, lo que indica que se requieren 587,5 g de lixiviado para producir 1 mol de  $\text{TiO}_2$  (79,9 g).

15 El lixiviado (2.940 g, igual a 5 moles de  $\text{TiO}_2$ ), se diluyó con agua del grifo (980 g) en un recipiente vasiforme de polipropileno de 5 litros. Mientras que se agitó lentamente, se hicieron descender dos placas de acero dulce en la solución. La superficie total sumergida en la solución fue aproximadamente 3000  $\text{cm}^2$ . Aunque 40% de la reacción se había completado en las dos primeras horas, la reacción se dejó durante la noche (18 horas) hasta completarse. La reducción de Ti(IV) con hierro no transcurre más que hasta el Ti(III). Las placas de acero dulce se elevaron desde la solución de color verde oscuro, se secó y se pesó. Se encontró que se habían disuelto 147,6 g (2,643 moles) de hierro.

20 Para estabilizar el Fe(II) en la solución, se añadieron con agitación 4,4 moles de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (10% en exceso) (2,643 x 4,4 x 53,5 g / mol = 622 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) por cada mol de hierro para formar la sal doble  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$ . Después de 30 minutos, cuando se hubo disuelto la totalidad del  $\text{NH}_4\text{Cl}$  se añadió a la solución, lentamente con agitación, amoníaco acuoso ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Se encontró que 2,5 moles de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (496 ml, solución al 25%) añadidos a 1 mol de Fe(II) en estas condiciones dieron como resultado un alto rendimiento de un precipitado violeta (que se cree que era)  $\text{NH}_4\text{TiF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$  sin co-precipitación de Fe(II) [(2,643 x 2,5 x 75 ml / mol de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%)]. Después de 30 minutos el precipitado se filtró y la torta de filtración se lavó con solución de ácido acético 0,01 N hasta que el filtrado fue transparente. El precipitado se secó luego a 70°C para producir una torta violeta (846,6 g). Una porción de la torta (50 g) se descompuso bajo  $\text{N}_2$  en un crisol de alúmina con una tapa de grafito durante 12 horas a 550°C. Se notó un fuerte olor de amoníaco y después de enfriar se produjo un polvo pardo oscuro (29,6 g) que por análisis XRD (difracción de rayos X) y XRF (fluorescencia de rayos X) se demostró que era  $\text{TiF}_3$ .

25 La pérdida de masa de 40,8% implicó que 846,6 g del precursor violeta proporcionaron 501,2 g de  $\text{TiF}_3$ . Con una relación molar de 104,9 g, esto fue igual a 4,78 moles de  $\text{TiF}_3$ , obtenidos a partir de 5 moles de lixiviado de  $\text{TiF}_4$  (eficiencia 95,6%).

30 El sistema tampón ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$  en exceso) mejoró la estabilidad del pH 4 - 5 durante la adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y mejoró el rendimiento sin co-precipitación del Fe(II).

35 La masa de  $\text{TiF}_3$  (104,9 g/mol) obtenido por descomposición de (lo que se cree que era)  $\text{NH}_4\text{TiF}_4 \cdot \text{NH}_4\text{OH}$ , (176,9 g/mol) es teóricamente 59,3%. El rendimiento de  $\text{TiF}_3$  obtenido fue 59,2%, lo que indica una conversión casi cuantitativa.

Ejemplo 2: Producción de  $\text{TiF}_3$  usando manganeso, cobalto, níquel o zinc.

Las reducciones se llevaron a cabo sobre el lixiviado del Ejemplo 1 usando, respectivamente, manganeso, cobalto, níquel y zinc como agente reductor para producir  $\text{TiF}_3$ .

45 En el caso de reducción con hierro, los gases desprendidos formados durante la descomposición del precipitado se lavaron con cal apagada para formar  $\text{CaF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ . La corriente de  $(\text{NH}_4)_2\text{FeCl}_4$  es la misma que se describe en el documento WO 2006/079887 A2, pero produce aproximadamente 50% menos Fe por unidad de Ti.

El  $\text{NH}_4\text{Cl}$  no necesitó ser purificado o cristalizado, se añadió en forma de una solución saturada y se añadió agua para que se disolviera el  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

50 Particularmente, en el caso del hierro, las ventajas del método de la presente invención sobre las del proceso descrito en el documento WO 2006/079887 A2 son:

i) se puede usar anatasa en bruto,

ii) el Fe es un agente reductor mucho más barato que el polvo de Al,

iii) hay un ahorro de 35% en coste de HF (4 moles de HF por Ti en lugar de 6 moles),

5 iv) la cantidad de  $\text{CaF}_2$  y Fe que ha de ser retirada en los circuitos de reciclo es aproximadamente 50% menos que el del proceso del documento WO 2006/079887 A2,

v) el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  puede ser reciclado en forma de una solución saturada en lugar de un polvo seco, y

vi) se necesita sublimar 25% menos de  $\text{AlF}_3$  en el producto final.

10 El proceso descrito en el documento WO 2006/079887 A2 produce una mezcla de  $\text{TiF}_3$  (75-80 % en peso) y  $\text{AlF}_3$  (25-20 % en peso) a partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$  vía reducción con Al. Al igual que el titanio, el aluminio también tiene una alta afinidad para fluoruro. Esto da como resultado la co-precipitación de  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  con  $\text{NH}_4\text{TiF}_4$  durante la reducción cuando el Al compite contra el Ti para los iones fluoruro. Cuando esta mezcla de precursores se descompone da como resultado una mezcla  $\text{TiF}_3$  -  $\text{AlF}_3$ . El método de la presente invención produce un producto  $\text{TiF}_3$  puro usando Fe como agente reductor.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para la producción de trifluoruro de titanio a partir de un material que contiene titanio, incluyendo dicho método las etapas de producir una solución de fluoruro de Ti(IV) a partir del material que contiene titanio, reducir el Ti(IV) de la solución con un metal de transición o una aleación del metal de transición, en el cual el metal de transición se elige de manganeso, hierro, cobalto, níquel y zinc para producir una solución que contiene Ti(III), añadir a la solución que contiene Ti(III) una sal que contiene amonio y amoniaco o fluoruro de amonio o una de sus mezclas para producir un precipitado, y pirolizar el precipitado para producir trifluoruro de titanio.
2. Un método según la reivindicación 1, en el cual la solución de Ti (IV) se produce a partir del material que contiene titanio digiriendo dicho material que contiene titanio en una solución acuosa de HF.
- 10 3. Un método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el cual la sal que contiene amonio es cloruro amónico.
4. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el material que contiene titanio se selecciona de óxidos, hidróxidos, sulfatos de titanio y escorias titaníferas.
- 15 5. Un método según la reivindicación 4, en el cual el material que contiene titanio se selecciona de rutilo, anatasa, brookita, pseudo-brookita, leucoxeno e ilmenita.
6. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual el Ti (IV) se reduce con hierro o una aleación que contiene hierro.
7. Un método según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual la concentración de la solución acuosa de HF está entre aproximadamente 5 y 60 %.
- 20 8. Un método según la reivindicación 7, en el cual la concentración de la solución acuosa de HF está entre aproximadamente 10 y 30%.
9. Un método según la reivindicación 8, en el cual la concentración de la solución acuosa de HF está entre aproximadamente 15 y 25 %.
10. El complejo sal  $\text{NH}_4\text{TIF}_4 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ .

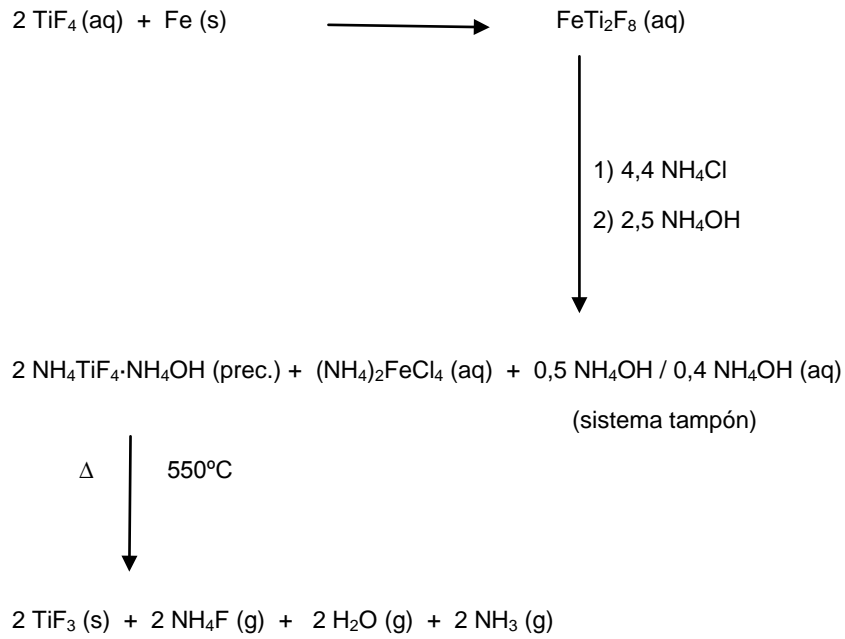


FIGURA 1