(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 534 188**

(51) Int. Cl.:
C22B 34/12 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2012** **E 12185749 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015** **EP 2617843**

(54) Título: **Método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica**

(30) Prioridad:

18.01.2012 CN 201210014931

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.04.2015

(73) Titular/es:

SHENZHEN SUNXING LIGHT ALLOYS MATERIALS CO., LTD (100.0%)
Building A, Sunxing Plant Hi-Tech, Industrial District, Gongming Town, Guanguang Road, Baoan District
Shenzhen, Guangdong 518000, CN

(72) Inventor/es:

CHEN, XUEMIN;
YANG, JUN y
ZHOU, ZHI

(74) Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 534 188 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 para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica

Campo técnico de la invención

[0001] La invención se refiere a un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica, más en particular a un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica, que tiene la ventaja de un bajo coste, una alta eficiencia y un funcionamiento en continuo.

Antecedentes de la invención

[0002] Los procesos de producción de esponjas de titanio muy conocidos tanto a nivel nacional como internacional incluyen principalmente: el proceso de reducción metalotérmica, el proceso de electrólisis, el proceso de termólisis directa y el proceso de reacción mediada electrónicamente, etc., y las materias primas habituales incluyen cloruro de titanio ($TiCl_4$, TiI_4), óxido de titanio (TiO_2) y compuestos de titanio (K_2TiF_6, Na_2TiF_6). Entre los diversos procesos de producción de esponja de titanio, el método de reducción térmica tradicional de tetracloruro de titanio con aluminio-magnesio (método de Kroll), aunque maduro e industrializado, requiere un proceso complejo y con un alto coste y es contaminante para el medio ambiente, limitando así su mayor aplicación y popularización. El método para la preparación de esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante el proceso de reducción metalotérmica es un método de producción continuo, de bajo coste y alta eficiencia y puede resolver eficazmente muchos de los problemas del proceso tradicional. No obstante, sólo existen unos pocos informes nacionales e internacionales, y hasta la fecha, aún no se ha encontrado un caso de industrialización con éxito.
El documento WO 85/00160 A1 se refiere a un proceso para la preparación de titanio metálico a partir de una mena que comprende óxidos de titanio.

Sumario de la invención

[0003] Para resolver los problemas técnicos anteriores, se puede usar un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica, el método que comprende las siguientes etapas:

[0004] una etapa de reacción: el aluminio y el cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con fluotitanato de potasio;

[0005] una etapa de destilación: el KF, AlF_3 y Zn generados mediante la reacción se destilan al vacío; y una etapa de enfriamiento: se obtiene la esponja de titanio después del enfriamiento por recirculación;

[0006] en el que la relación ponderal del aluminio al cinc es de 1:2 a 1:10.

[0007] Preferentemente, la temperatura de reacción en la etapa de reacción es de 800 ºC.

[0008] Preferentemente, la temperatura de destilación en la etapa de destilación es de 1000 ºC.

[0009] Para resolver los problemas técnicos anteriores, la invención además proporciona un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica según la reivindicación 1, el método que comprende las siguientes etapas:

[0010] una etapa de reacción: el aluminio y magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con fluotitanato de potasio;

[0011] una etapa de destilación: el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados mediante la reacción se destilan al vacío;

[0012] y una etapa de enfriamiento: se obtiene una esponja de titanio después del enfriamiento por recirculación;

[0013] en el que la relación ponderal del aluminio al magnesio es de 1:1 a 1:10.

[0014] Preferentemente, la temperatura de reacción en la etapa de reacción es de 750 ºC.

[0015] Preferentemente, la temperatura de destilación en la etapa de destilación es de 1100 ºC.

[0016] Para resolver los problemas técnicos anteriores, la invención además proporciona un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica según la reivindicación 2, el método que comprende las siguientes etapas:

[0017] una etapa de reacción: el aluminio, el magnesio y el cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con fluotitanato de potasio;

[0018] una etapa de destilación: el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados mediante la reacción se destilan al vacío;

[0019] y una etapa de enfriamiento: se obtiene una esponja de titanio después del enfriamiento por recirculación;

[0020] en la que la relación ponderal del aluminio al cinc al magnesio es de 2:8:0,1 a 1:4:1.

[0021] Preferentemente, la temperatura de reacción en la etapa de reacción es de 800 ºC.

[0022] Preferentemente, la temperatura de destilación en la etapa de destilación es de 1000 ºC.

[0023] Preferentemente, el tiempo de enfriamiento en la etapa de enfriamiento es de 10 horas.

[0024] Preferentemente, la velocidad de enfriamiento en la etapa de enfriamiento es de 1 ºC/min.

[0025] La invención tiene la ventaja de que: al adoptar la propuesta técnica descrita anteriormente, el método es corto en flujo tecnológico, bajo en costes, inocuo y respetuoso con el medioambiente en comparación con los procesos tradicionales, y compite con la técnica anterior en cuanto a velocidad de reducción y rendimiento de esponja de titanio. Además, la esponja de titanio resultante final se puede aplicar directamente a la producción tecnológica, ahorrando adicionalmente recursos y costes.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

[0026] Las realizaciones preferidas de la invención se describen a continuación con mayor detalle:

Propuesta 1: Método para la preparación de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante un proceso de reducción aluminotérmica basado en una matriz de cinc:

[0027] **La ecuación relacionada es la siguiente**: $3\ K_2TiF_6 + 4\ Al = 3\ Ti + 6\ KF + 4\ AlF_3$

[0028] **Realización 1**: 36 g de aluminio y 72 g de cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0029] el KF, AlF_3 y Zn generados por la reacción anterior se destilan a 1000 ºC al vacío;

[0030] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 54,01 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 73,4 % y la tasa de reducción es del 82,6 %.

[0031] **Realización 2**: 36 g de aluminio y 144 g de cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0032] el KF, AlF_3 y Zn generados por la reacción anterior se destilan a 1000 ºC al vacío;

[0033] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 50,22 g de esponja de titanio; en el producto,

el contenido de titanio es del 90,8 % y la tasa de reducción es del 95 %.

[0034] **Realización 3**: 36 g de aluminio y 216 g de cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0035] el KF, AlF_3 y Zn generados por la reacción anterior se destilan a 1000 ºC al vacío;

[0036] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 59,4 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 70,7 % y la tasa de reducción es del 87,5 %.

[0037] **Realización 4**: 40 g de aluminio y 160 g de cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0038] el KF, AlF_3 y Zn generados por la reacción anterior se destilan a 1000 ºC al vacío;

[0039] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 48,39 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 97 % y la tasa de reducción es del 97,8 %.

[0040] **Realización 5**: 44 g de aluminio y 176 g de cinc se mezclan al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0041] el KF, AlF_3 y Zn generados por la reacción anterior se destilan a 1000 ºC al vacío;

[0042] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 48,29 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 98,6 % y la tasa de reducción es del 99,2 %.

Tabla 1: Datos del ensayo destilación

Realización	Cantidad añadida de materias primas, g			Cantidad teórica de Ti, g	Producto real de esponja de titanio, g	Contenido de Ti en el producto, %	Tasa de reducción, %
	K_2TiF_6	Al	Zn				
1	240	36	72	48	54,01	73,4	82,6
2	240	36	144	48	50,22	90,8	95
3	240	36	216	48	59,4	70,7	87,5
4	240	40	160	48	48,39	97	97,8
5	240	44	176	48	48,29	98,6	99,2

[0043] Tasa de reducción (%) = (producto real de esponja de titanio x contenido de Ti en el producto)/cantidad teórica de Ti

[0044] **Propuesta 2**: método para la preparación de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante un proceso de reducción térmico con aluminio-magnesio:

[0045] **Las ecuaciones relacionadas son las siguientes**:

$$3\ K_2TiF_6 + 4\ Al = 3\ Ti + 6\ KF + 4\ AlF_3$$
$$K_2TiF_6 + 2\ Mg = Ti + 2\ MgF_2 + 2\ KF$$

[0046] **Realización 6**: 36 g de aluminio y 21,5 g de magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 750 ºC;

[0047] el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0048] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 48,93 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 87,5 % y la tasa de reducción es del 89,2 %.

[0049] **Realización 7**: 36 g de aluminio y 14,5 g de magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 750 ºC;

[0050] el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0051] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 47,79 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 92,5 % y la tasa de reducción es del 92,1 %.

[0052] **Realización 8**: 36 g de aluminio y 7 g de magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 750 ºC;

[0053] el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0054] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 47,56 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 99,2 % y la tasa de reducción es del 98,3 %.

[0055] **Realización 9**: 36 g de aluminio y 3,5 g de magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 750 ºC;

[0056] el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0057] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 50,67 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 91,6 % y la tasa de reducción es del 96,7 %.

Tabla 2: Datos del ensayo destilación

Realización	Cantidad añadida de materias primas, g			Cantidad teórica de Ti, g	Producto real de esponja de titanio, g	Contenido de Ti en el producto, %	Tasa de reducción, %
	K_2TiF_6	Al	Mg				
6	240	36	21,5	48	48,93	87,5	89,2
7	240	36	14,5	48	47,79	92,5	92,1
8	240	36	7	48	47,56	99,2	98,3
9	240	36	3,5	48	50,67	91,6	96,7

[0058] **Propuesta 3**: método para la preparación de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante un proceso de reducción térmica con aluminio-magnesio a base de una matriz de cinc:

[0059] Las ecuaciones relacionadas son las siguientes:

$$3\ K_2TiF_6 + 4\ Al = 3\ Ti + 6\ KF + 4\ AlF_3$$
$$K_2TiF_6 + 2\ Mg = Ti + 2\ MgF_2 + 2\ KF$$

[0060] **Realización 10**: 36 g de aluminio, 36 g de magnesio y 144 g de cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0061] el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0062] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 45,12 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 96,5 % y la tasa de reducción es del 90,7 %.

[0063] **Realización 11**: 36 g de aluminio, 18 g de magnesio y 144 g de cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0064] el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0065] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 45,45 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 98 % y la tasa de reducción es del 92,8 %.

[0066] **Realización 12**: 36 g de aluminio, 9 g de magnesio y 144 g de cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0067] el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0068] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 47,9 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 99,5 % y la tasa de reducción es del 99,3 %.

[0069] **Realización 13**: 36 g de aluminio, 2 g de magnesio y 144 g de cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con 240 g de fluotitanato de potasio a 800 ºC;

[0070] el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados por la reacción se destilan a 1100 ºC al vacío;

[0071] mientras se mantiene el estado de vacío, el producto se somete a enfriamiento por recirculación a una velocidad de enfriamiento de 1 ºC/min durante 10 horas para obtener 48,29 g de esponja de titanio; en el producto, el contenido de titanio es del 98,9 % y la tasa de reducción es del 99,5 %.

Tabla 3: Datos del ensayo destilación

Realización	Cantidad añadida de materias primas, g				Cantidad teórica de Ti, g	Producto real de esponja de titanio, g	Contenido de Ti en el producto, %	Tasa de reducción, %
	K_2TiF_6	Al	Zn	Mg				
10	240	36	144	36	48	45,12	96,5	90,7
11	240	36	144	18	48	45,45	98	92,8
12	240	36	144	9	48	47,9	99,5	99,3
13	240	36	144	2	48	48,29	98,9	99,5

[0072] En las descripciones anteriores se realizan descripciones más detalladas de la invención con referencia a las realizaciones preferidas y no se debe considerar que las realizaciones de la invención estén limitadas exclusivamente a estas descripciones. El experto en la materia a la que pertenece esta invención podría introducir numerosas variaciones o alternativas sencillas sin apartarse del concepto de la invención, y se debe considerar que éstas se encuentran dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica, **caracterizado por que**, el método comprende las siguientes etapas:

una etapa de reacción: el aluminio y el magnesio se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con fluotitanato de potasio;

una etapa de destilación: el KF, AlF_3, MgF_2 y Mg generados mediante la reacción se destilan al vacío; y una etapa de enfriamiento: se obtiene la esponja de titanio después del enfriamiento por recirculación; en el que la relación ponderal del aluminio al magnesio es de 1:1 a 1:10.

2. Un método para la preparación de una esponja de titanio a partir de fluotitanato de potasio mediante reducción aluminotérmica, **caracterizado por que**, el método comprende las siguientes etapas:

una etapa de reacción: el aluminio, el magnesio y el cinc se mezclan en condiciones de introducción de argón al vacío, y a continuación la mezcla se hace reaccionar con fluotitanato de potasio;

una etapa de destilación: el KF, AlF_3, MgF_2, Mg y Zn generados mediante la reacción se destilan al vacío; y una etapa de enfriamiento: se obtiene una esponja de titanio después del enfriamiento por recirculación; en la que la relación ponderal del aluminio al cinc al magnesio es de 2:8:0,1 a 1:4:1.

3. El método para la preparación de una esponja de titanio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura de reacción en la etapa de reacción es de 800 ºC.

4. El método para la preparación de una esponja de titanio de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la temperatura de reacción en la etapa de reacción es de 750 ºC.

5. El método para la preparación de una esponja de titanio de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura de destilación en la etapa de destilación es de 1100 ºC.

6. El método para la preparación de una esponja de titanio de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el tiempo de enfriamiento en la etapa de enfriamiento es de 10 horas.

7. El método para la preparación de una esponja de titanio de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la velocidad de enfriamiento en la etapa de enfriamiento es de 1 ºC/min.