



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 397**

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08839099 .2**

96 Fecha de presentación : **07.10.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2197796**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.06.2010**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dióxido de titanio.**

30 Prioridad: **12.10.2007 DE 10 2007 049 297**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.06.2011

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

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

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

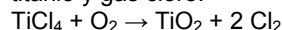
Procedimiento para la preparación de dióxido de titanio

5 Ámbito de la invención

La invención se refiere a la preparación de dióxido de titanio por oxidación de tetracloruro de titanio, empleándose tetracloruro de titanio líquido.

10 Antecedentes tecnológicos de la invención

En uno de los procedimientos aplicados comercialmente para la preparación de partículas de pigmento de dióxido de titanio, el denominado procedimiento del cloruro, se hace reaccionar tetracloruro de titanio (TiCl_4) 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:



15 Las partículas de TiO_2 se separan a continuación del gas cloro. Como aditivos se conocen AlCl_3 como agente rutilizante, así como vapor de agua o sales alcalinas como formadores de gérmenes.

En virtud de la elevada energía de activación de la oxidación de TiO_4 , para que la reacción transcurra completamente los eductos se tienen que calentar de forma tan potente que se alcanza una mezcla de temperatura adiabática de los eductos antes de que comience la reacción de aproximadamente 800°C . La reacción de oxidación es fuertemente exotérmica, de modo que tras la conversión adiabática completa la temperatura de la corriente de producto se sitúa aproximadamente 900°C más elevada que la de los eductos. Hasta la separación de las partículas de TiO_2 de los productos de la reacción en forma de gas, con ayuda de un filtro, esta mezcla se tiene que enfriar considerablemente en un tramo de refrigeración para evitar daños en el filtro.

25 Conforme al documento US 3.615.202 se calientan previamente oxígeno y TiCl_4 y, a continuación, se hacen reaccionar en un reactor tubular. Puesto que las cantidades totales de los eductos se dosifican respectivamente en un lugar del reactor tubular, hay que hablar de un procedimiento de una sola etapa. También el documento EP 0 427 878 B1 da a conocer un procedimiento de una sola etapa, en el cual se calienta oxígeno a aproximadamente 1500°C hasta 1650°C y se mezcla con vapor de TiCl_4 - AlCl_3 calentado a aproximadamente 450°C . La conducción del proceso es en ambos caso energéticamente insatisfactoria, puesto que referido al 100% del aporte de energía para el calentamiento de los eductos, se libera a continuación aproximadamente 160% de la energía térmica de reacción. Después, a partir de la corriente caliente de productos, se tiene que evacuar aproximadamente 120% de la energía calorífica en el tramo de refrigeración. Con ello, la considerable entalpía de reacción no se aprovecha para la activación de la reacción sino que se transfiere al agua de refrigeración del sistema.

35 En el procedimiento de una sola etapa conforme al documento GB 969,618, el TiCl_4 se introduce coaxialmente en el reactor y el gas caliente que contiene oxígeno, tangencialmente. El TiCl_4 se puede aportar en forma de gas o en forma líquida.

40 En el documento EP 0 583 063 B1, con el fin de la optimización energética, se describe una introducción en dos etapas del TiCl_4 en el reactor. En un primer punto de entrada se introduce TiCl_4 con una temperatura de al menos 450°C y mezclado con AlCl_3 y, en otro punto de entrada, se introduce con una temperatura de 350°C a 400°C y sin AlCl_3 en la corriente de oxígeno caliente.

45 El procedimiento conforme a EP 0 852 568 B1 prevé dosificar junto con el TiCl_4 también el oxígeno en dos etapas. Sin embargo, el objetivo de este procedimiento es el control eficaz del tamaño medio de las partículas de TiO_2 y, con ello, el matiz de color del cuerpo de base del pigmento de TiO_2 . Aquí, en una corriente de oxígeno calentado aproximadamente a 950°C se introduce primeramente vapor de TiCl_4 calentado a aproximadamente 400°C . En la zona de reacción subsiguiente se forman las partículas de TiO_2 y tiene lugar el crecimiento de las partículas. En un segundo punto de entrada se aporta vapor de TiCl_4 calentado menos fuertemente (aproximadamente a 180°C). El oxígeno se introduce en el segundo punto de entrada con una temperatura comprendida entre 25 y 1040°C , siendo suficiente la temperatura de la mezcla para iniciar la reacción.

55 El procedimiento de múltiples etapas conforme al documento US 6.387.347 debe reducir además la formación de aglomerados. Para ello, la corriente de TiCl_4 , 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 TiCl_4 líquido (des-supercalentamiento) y se dosifica a continuación en el reactor. El "des-supercalentamiento" tiene lugar fuera del reactor, no sobrepasándose la temperatura de condensación de la corriente total.

60 El documento US 2007/0172414 A1 da a conocer un procedimiento de múltiples etapas para la reacción de TiCl_4 y O_2 , en el cual en la primera etapa se introduce en el reactor TiCl_4 en forma de gas y, en la segunda etapa, TiCl_4 líquido. Este procedimiento hace posible ahorrar energía y una mejora del espectro del tamaño de las partículas.

Presentación de objetivos y breve descripción de la invención

El objetivo de la presente invención consistía en crear un procedimiento para la preparación 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 un mayor ahorro de energía.

La solución del problema consiste en un procedimiento para la preparación de partículas de dióxido de titanio por reacción de tetracloruro de titanio con un gas que contiene oxígeno en un reactor tubular, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se introduce en el reactor en al menos dos etapas y exclusivamente en forma líquida.

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

Descripción de las figuras

Las siguientes figuras 1 a 6 sirven para el mejor entendimiento de la invención y de formas de ejecución ventajosas de ésta:

Figura 1: representación esquemática de un reactor tubular con una boquilla para un solo componente, la cual está orientada paralelamente a un plano situado perpendicularmente al eje central del reactor.

Figura 2: vista lateral del reactor de la Figura 1.

Figura 3: representación esquemática de un reactor tubular con una boquilla de haces de cono hueco.

Figura 4: vista aumentada de la boquilla de la Figura 3.

Figura 5: representación esquemática de un reactor tubular con tres boquillas para un solo componente, las cuales están orientadas radialmente sobre el perímetro del reactor tubular y paralelamente a un plano, el cual se encuentra perpendicularmente al eje central del reactor.

Figura 6: representación esquemática de un reactor tubular con tres boquillas para un solo componente, las cuales están orientadas tangencialmente sobre el perímetro del reactor tubular y paralelamente a un plano, el cual se encuentra perpendicularmente al eje central del reactor.

Descripción de la invención

El procedimiento conforme a la invención se diferencia del citado procedimiento del cloruro de una o múltiples etapas para la preparación de dióxido de titanio, del estado actual de la técnica, porque el TiCl_4 se introduce en el reactor de oxidación en al menos dos etapas y exclusivamente en forma líquida.

La cantidad total de TiCl_4 líquido empleado se distribuye en este caso cuantitativamente en varias etapas, de manera que en la primera etapa sólo se dosifica una pequeña cantidad para iniciar la combustión a pesar de la utilización de la fase líquida. La energía de activación necesaria sólo se pone a disposición en la primera etapa a través del oxígeno precalentado. En todas las demás etapas la energía de activación se pone a disposición por el oxígeno precalentado y por la entalpía de reacción liberada en la oxidación del TiCl_4 en las etapas precedentes.

La realización del procedimiento depende de que no se apague la reacción en una de las etapas por la introducción de una cantidad demasiado grande de TiCl_4 líquido. Un punto de referencia eficaz para ello, de si la reacción transcurre espontáneamente o se apaga, la proporciona la temperatura adiabática de mezcla de todos los eductos, calculada en la respectiva etapa antes del comienzo de la reacción. La experiencia muestra, que a partir de una temperatura adiabática de la mezcla de aproximadamente 740°C la reacción transcurre completamente. A partir de esta base el experto en la materia puede fijar fácilmente el número de etapas necesarias y la distribución del TiCl_4 en estas etapas.

Sorprendentemente, el procedimiento del cloruro conforme a la invención no sólo se puede llevar a cabo mediante la simple dosificación del TiCl_4 líquido en el caso de emplear oxígeno precalentado a aproximadamente 1600°C , sino que también en el caso de emplear oxígeno precalentado a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 740°C a 1000°C . En este último caso se prescinde de la necesidad de calentar el oxígeno mediante una llama auxiliar, por ejemplo con tolueno. Otra ventaja más de la segunda variante es un menor consumo de cloro, el cual de otro modo se produce por la formación de HCl en el transcurso de la combustión del tolueno.

El procedimiento conforme a la invención se puede llevar a cabo bajo las condiciones de los ejemplos 1 y 2 siguientes, sin que con este listado vaya unida una limitación de la invención. El ejemplo comparativo comprende la dosificación en una sola etapa de TiCl_4 en forma de gas conforme al estado actual de la técnica (documento EP 0 427 878 B1):

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Comparativo
Número de etapas	2	5	1
Temperatura del O ₂ antes de la zona de reacción (°C)	1650	920	1650
Consumo de tolueno (kg/h)	110	0	110
Consumo de Cl por formación de HCl (kg/h)	340	0	340
TiCl ₄ (t/h) para 1ª etapa	9,1	1,2	24,0
2ª etapa	14,9	2,9	-
3ª etapa	-	4,3	-
4ª etapa	-	6,5	-
5ª etapa	-	9,1	-

El procedimiento conforme a la invención ofrece varias ventajas frente a la dosificación del TiCl₄ en forma de gas:

- 5 • Desaparece el coste energético y de aparatos para la evaporación del TiCl₄.
- En la dosificación líquida se puede distribuir mejor el TiCl₄ debido al fuerte impulso de las gotas de líquido introducidas por pulverización y, por tanto, se pueden crear condiciones de reacción más homogéneas.
- 10 • En el modo operativo de múltiples etapas, por la mezclado con educto relativamente frío en la segunda y siguientes etapas de combustión se reduce la temperatura adiabática de reacción, de manera que el proceso de sinterización, es decir el crecimiento de las partículas, finaliza más rápidamente. Por ello, disminuye la proporción de partículas gruesas en el pigmento.

15 Las figuras 1 a 6 muestran a modo de ejemplo ejecuciones de la invención. Las figura 1 y figura 2 muestran un reactor tubular (10). La introducción del TiCl₄ (14) líquido en el reactor tubular (10) se efectúa por ejemplo a través de boquillas (12), dispuestas en forma de anillo sobre el perímetro del reactor (10). El TiCl₄ (14) líquido se pulveriza con ayuda de la boquilla (12) en pequeñas gotas (16), las cuales se evaporan en el reactor (10), sin chocar en la pared del reactor (10). La figura 2 muestra la orientación (18) de la corriente de gas en el reactor (10). La boquilla (12) está rodeada preferentemente, de forma eficaz, con el gas protector (20), el cual es introducido adicionalmente en el reactor (10) para evitar una deposición de sustancias sólidas y un daño térmico de la boquilla (12). La figura 1 muestra la orientación de la boquilla (12) paralelamente a un plano, el cual es perpendicular al eje central del reactor (10).

20 La figura 3 y la figura 4 muestran una ejecución ventajosa de la invención, en la cual se utiliza una boquilla de haces de cono hueco (22), la cual pulveriza el TiCl₄ líquido (14), introducido, en gotas más pequeñas (24) en comparación con la boquilla para un solo componente (12).

25 En otra forma de ejecución de la invención, en lugar de boquillas para un solo componente tales como (12) y (22), se emplean boquillas para dos componentes, con las cuales se puede introducir simultáneamente en el reactor un líquido tal como TiCl₄ y un gas de arrastre (medio de arrastre). Como medio de arrastre se pueden utilizar, por ejemplo, un gas o una mezcla de gases del grupo nitrógeno, argón, gas cloro y oxígeno.

30 La figura 5 muestra una forma de ejecución de la invención, en la cual las boquillas (12) están dispuestas radialmente sobre el perímetro del reactor tubular (10) y orientadas paralelamente a un plano situado perpendicularmente al eje central del reactor (10). El TiCl₄ (14) líquido se introduce por las boquillas (12) en el reactor (10) y se pulveriza (26).

35 La figura 6 muestra otra forma de ejecución de la invención, en la cual las boquillas (12) están dispuestas tangencialmente sobre el perímetro del reactor tubular (10) y orientadas paralelamente a un plano situado perpendicularmente al eje central del reactor (10). El TiCl₄ (14) líquido se introduce por las boquillas (12) en el reactor (10) y se pulveriza (28). Por la disposición tangencial de las boquillas (12) la corriente en el reactor (10) se pone en rotación. Por ello, las partículas abrasivas introducidas en el reactor (10) según el estado actual de la técnica para la limpieza de las paredes interiores, se distribuyen mejor en el reactor (10).

40 Las formas de ejecución descritas representan solamente posibles formas de realizar la invención y no se deben entender como limitaciones de la invención. Por ejemplo, el procedimiento conforme a la invención abarca también opcionalmente la dosificación, conocida por el experto en la materia, de los aditivos para la rutilización (por ejemplo AlCl₃) y la formación de gérmenes (por ejemplo sales alcalinas) en la zona de reacción. Aparte de esto, el procedimiento conforme a la invención comprende también formas de ejecución en las cuales el oxígeno se dosifica en múltiples etapas.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de partículas de dióxido de titanio por reacción de tetracloruro de titanio con un gas que contiene oxígeno en un reactor tubular, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se introduce en el reactor al menos en dos etapas y exclusivamente en forma líquida.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se introduce con boquillas para un solo componente, especialmente con boquillas de haces de cono hueco.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el tetracloruro de titanio se introduce con boquillas para dos componentes.
- 20 4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque se emplea un medio de arrastre del grupo de los gases nitrógeno, argón, gas cloro o mezclas de ellos.
- 25 5. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizado porque las boquillas están rodeadas por un gas protector
6. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 2 a 5, caracterizado porque las boquillas están orientadas paralelamente a un plano que se sitúa perpendicularmente al eje central del reactor.
7. Procedimiento según la reivindicación 6, caracterizado porque las boquillas están dispuestas tangencialmente sobre el perímetro del reactor.
- 30 8. Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque el oxígeno se precalienta a una temperatura de hasta aproximadamente 1600°C, preferentemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 740°C hasta 1000°C.

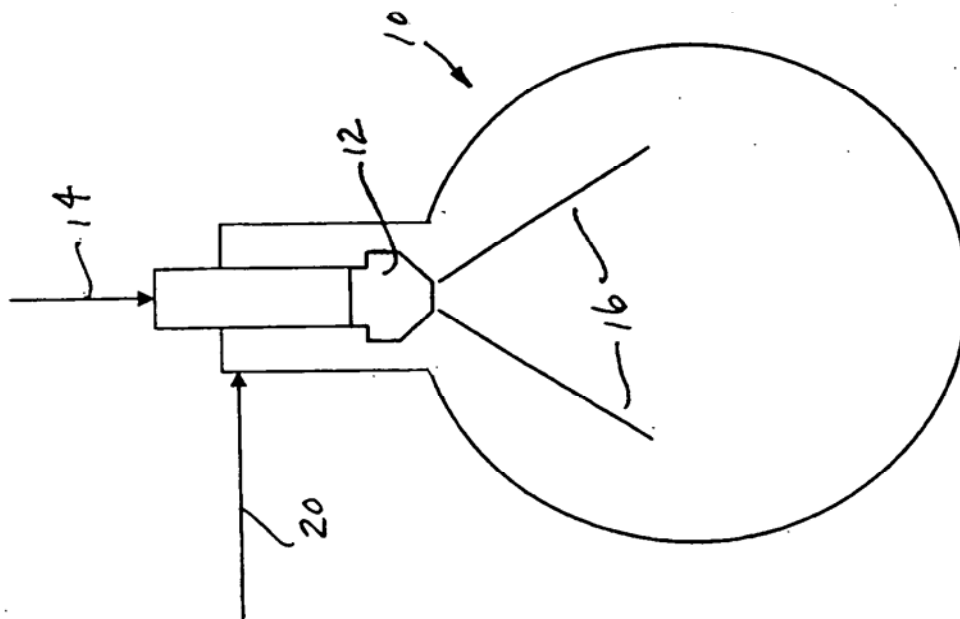


FIG. 1

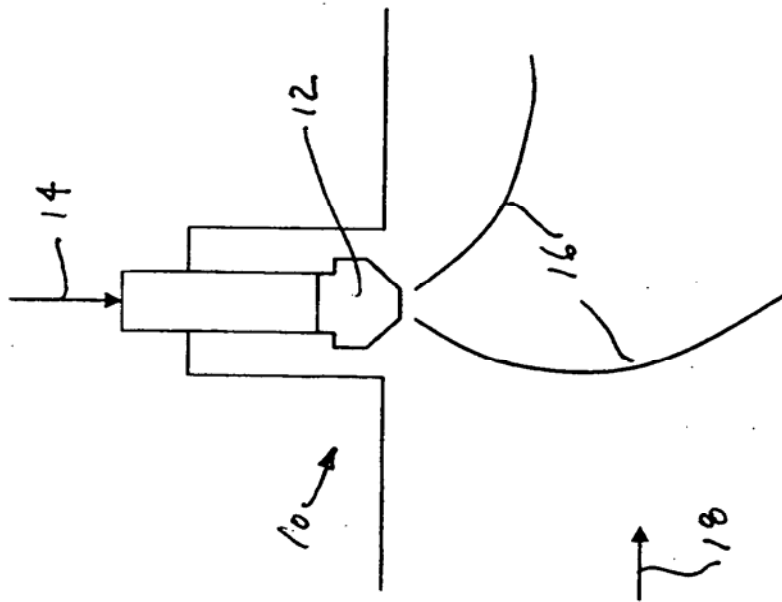


FIG. 2

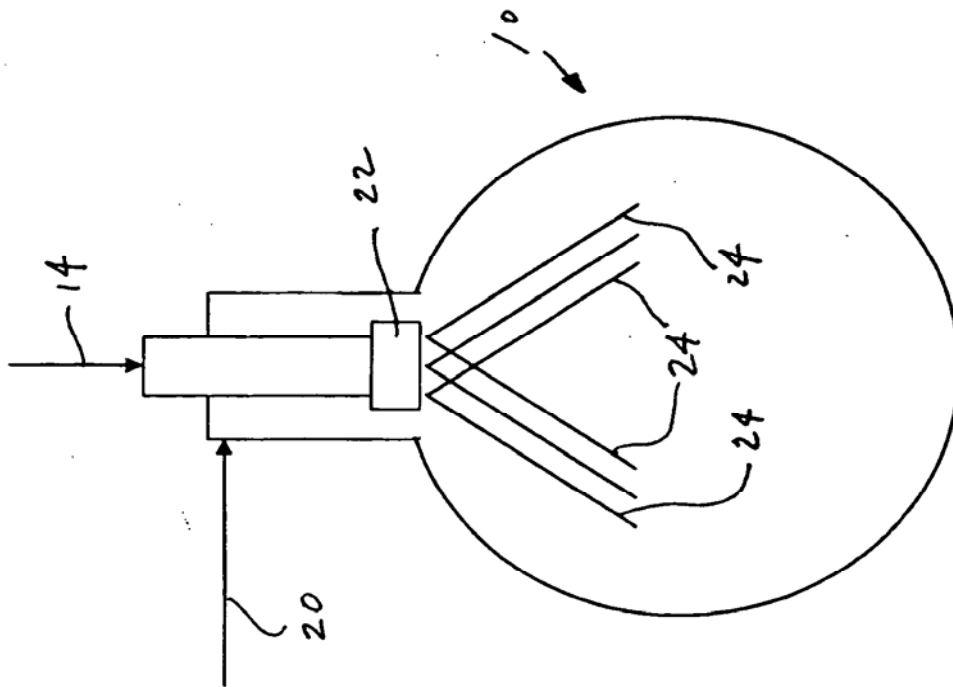


FIG. 3

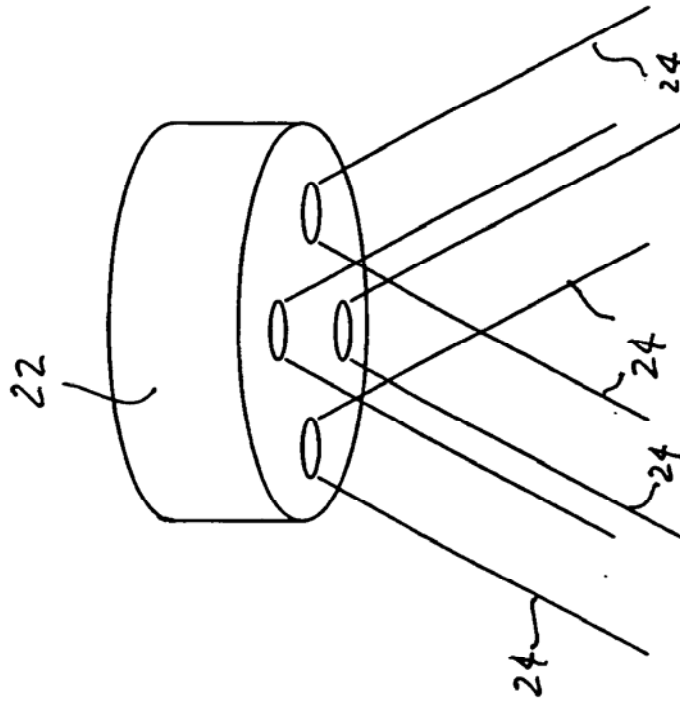
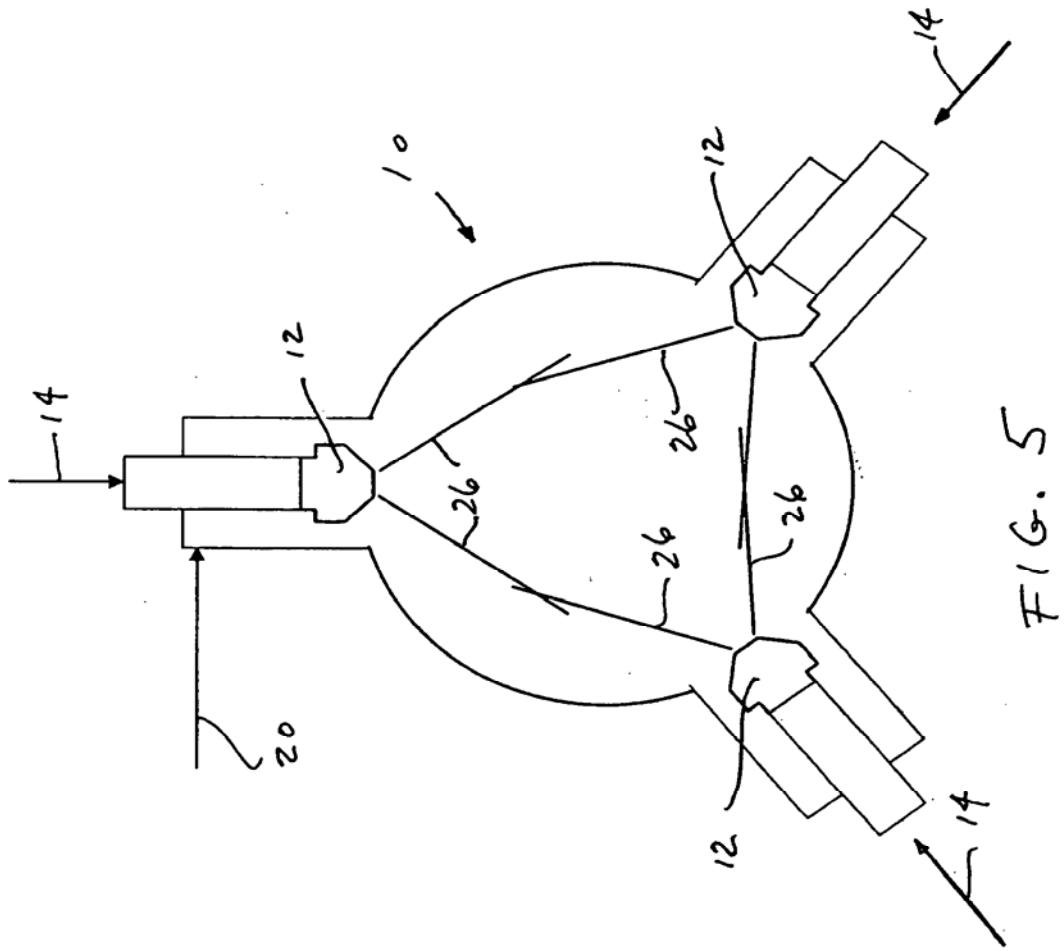


FIG. 4



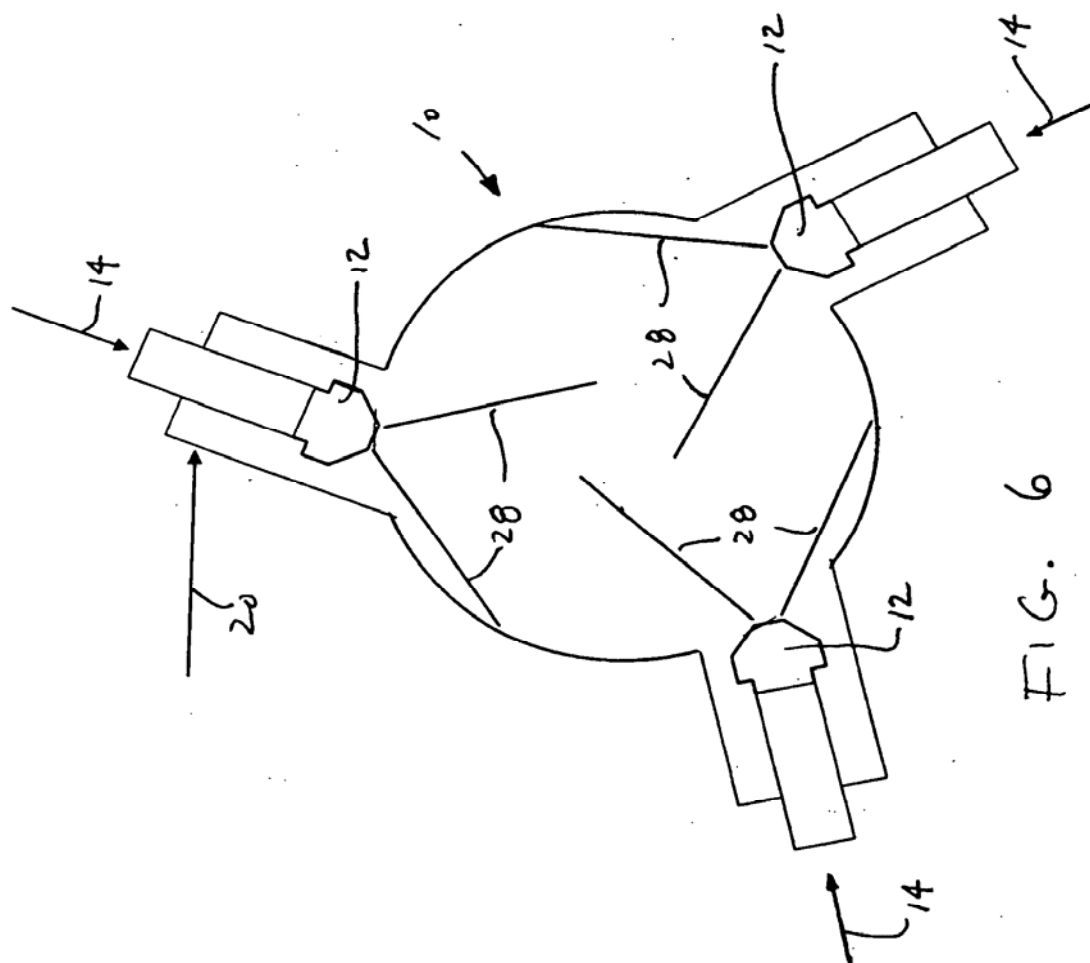


FIG. 6