



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 340 258**

51 Int. Cl.:
C25C 3/28 (2006.01)
C22B 34/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02740125 .6**
96 Fecha de presentación : **28.06.2002**
97 Número de publicación de la solicitud: **1409770**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2004**

54 Título: **Reducción de óxidos metálicos en una celda electrolítica.**

30 Prioridad: **29.06.2001 AU PR6029**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2010

73 Titular/es: **Metalysis Limited**
Unit 2, Farfield Park
Manvers Way, Wath Upon Dearne
Rotherham S63 5DB, GB

72 Inventor/es: **Strezov, Les;**
Ratchev, Ivan y
Osborn, Steve

74 Agente: **Morgades Manonelles, Juan Antonio**

ES 2 340 258 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).

ES 2 340 258 T3

DESCRIPCIÓN

Reducción de óxidos metálicos en una celda electrolítica.

5 La presente invención se refiere a la reducción de óxidos metálicos en una celda electrolítica.

La presente invención se llevó a cabo durante el transcurso de un proyecto de investigación sobre la reducción electrolítica del dióxido de titanio (TiO_2) que estaba realizando el solicitante.

10 Durante el transcurso del proyecto de investigación, el solicitante trabajaba experimentalmente con una celda electrolítica que comprendía un crisol de grafito que formaba un ánodo de la celda, un baño de electrolito fundido basado en CaCl_2 en el interior del crisol, y un cátodo que contenía dióxido de titanio sólido.

15 Un objetivo del trabajo experimental consistía en reproducir los resultados presentados en la solicitud de patente internacional PCT/GB99/01781 (publicación núm. WO99/64638) bajo el nombre de "Cambridge University Technical Services Limited" y en otras publicaciones técnicas de los inventores.

20 La solicitud de patente internacional de Cambridge expone dos posibles aplicaciones de un "descubrimiento" en el campo de la electroquímica metalúrgica.

Una aplicación es la producción directa de metal a partir de un óxido metálico.

25 En el contexto de esta aplicación, el "descubrimiento" es la realización de una celda electrolítica que puede utilizarse para ionizar oxígeno contenido en un óxido metálico a fin de que el oxígeno se disuelva en un electrolito. La solicitud de patente internacional de Cambridge expone que al aplicar una tensión apropiada a una celda electrolítica con un óxido metálico como cátodo, se produce una reacción en la que se ioniza oxígeno capaz de disolverse posteriormente en el electrolito de la celda.

30 La solicitud de patente europea 9995507.1, que se basa en la solicitud de patente internacional de Cambridge, ha sido admitida por la "Oficina Europea de Patentes".

35 Las reivindicaciones aceptadas de la solicitud de patente europea definen, entre otros, un procedimiento para reducir electrolíticamente un óxido metálico (tal como el dióxido de titanio) que incluye el funcionamiento de una celda electrolítica a una tensión inferior al potencial de deposición de cationes en el electrolito.

La solicitud de patente europea de Cambridge no define lo que entiende por tensión de deposición ni incluye ningún ejemplo específico que proporcione valores para el potencial de deposición de cationes concretos.

40 Sin embargo, unas propuestas presentadas con fecha del 2 de octubre de 2001 a la "Oficina Europea de Patentes" por los abogados encargados de la patente de Cambridge, que ponen fecha anterior a la presentación de las reivindicaciones aceptadas finalmente, indican que los autores creen que el potencial de descomposición de un electrolito es el potencial de deposición de un catión en el electrolito.

45 En particular, en la página 5 de las propuestas presentadas se afirma:

50 "La segunda ventaja descrita anteriormente se consigue en parte realizando la invención reivindicada por debajo del potencial de descomposición del electrolito. Si se utilizan potenciales mayores, tal como se indica en D1 y D2, los cationes que hay en el electrolito se depositan sobre el metal o compuesto semimetálico. En el ejemplo de D1, esto implica la deposición de calcio y, por consiguiente, el consumo de este metal reactivo..... Durante la realización del procedimiento, los cationes del electrolito no se depositan sobre el cátodo".

55 Al contrario de los descubrimientos de Cambridge, el trabajo experimental realizando por el solicitante demuestra que es esencial que la celda electrolítica funcione a un potencial superior al potencial al que los cationes de Ca^{++} existentes en el electrolito pueden depositarse en forma de metal de Ca sobre el cátodo.

60 En concreto, el solicitante ha inventado, como consecuencia de su trabajo experimental, un procedimiento para la reducción de un óxido metálico, como óxido de titanio en estado sólido, en una celda electrolítica que comprende un ánodo, un cátodo formado por lo menos en parte por el óxido metálico, y un electrolito fundido que comprende cationes de un metal capaz de reducir químicamente el óxido metálico del cátodo, incluyendo dicho procedimiento una etapa en la que la celda funciona a un potencial superior al potencial al que los cationes del metal capaz de reducir químicamente el óxido metálico del cátodo se depositan en forma de metal sobre el cátodo, que es cuando el metal reduce químicamente el óxido metálico del cátodo.

65 Dicho procedimiento está descrito en la solicitud de patente provisional australiana PS3049, presentada en nombre del solicitante el 20 de junio de 2002, por lo que se incorporan en el presente documento, mediante referencia, las especificaciones de patente presentadas con dicha solicitud.

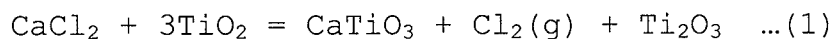
ES 2 340 258 T3

Además de lo expuesto anteriormente, el trabajo experimental (y trabajo de análisis teórico correspondiente) realizado por el solicitante ha permitido establecer una serie de factores importantes que intervienen en el propio procedimiento de reducción.

5 Los datos pertinentes del experimento indican que (i) gas de Cl_2 se separa en el ánodo de la celda electrolítica a potenciales bien inferiores al potencial de descomposición teórico del electrolito CaCl_2 , (ii) el $\text{Ca}_x\text{Ti}_x\text{O}_2$ se encuentra presente junto al cátodo durante algunas etapas de la electrólisis y (iii) se forma CaO en el baño de electrolito fundido.

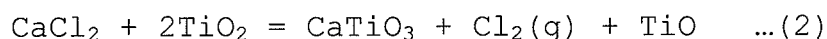
10 En vistas a lo expuesto anteriormente, el solicitante ha concluido que existe una serie de etapas involucradas en el procedimiento de reducción de óxidos de titanio y que algunas de estas etapas están representadas por las reacciones (1) a (8) indicadas a continuación. Las reacciones (1) a (8) están relacionadas con la reducción de óxidos de titanio utilizando una celda electrolítica con CaCl_2 (que contiene 0 aniones) como electrolito y un ánodo de grafito, con sus potenciales estándar a 950°C .

15



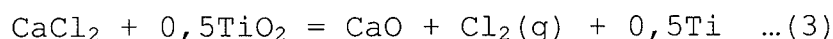
20

$$E^\circ_{950\text{C}} = -1,45 \text{ V}$$



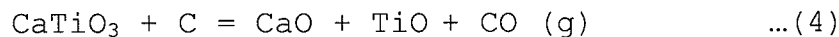
25

$$E^\circ_{950\text{C}} = -1,63 \text{ V}$$



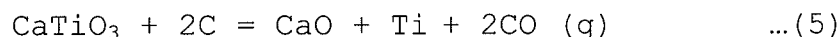
30

$$E^\circ_{950\text{C}} = -2,4 \text{ V}$$



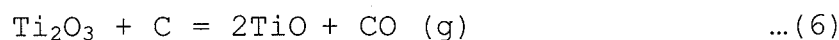
35

$$E^\circ_{950\text{C}} = -0,86 \text{ V}$$



40

$$E^\circ_{950\text{C}} = -0,96 \text{ V}$$



45

$$E^\circ_{950\text{C}} = -0,58 \text{ V}$$



55

$$E^\circ_{950\text{C}} = -1,07 \text{ V}$$



60

65 Las reacciones (1) a (8) no constituyen una lista exhaustiva de las posibles reacciones, pudiéndose producir también otras reacciones. En particular, el solicitante sospecha que pueden producirse otras reacciones en las que intervienen subóxidos de titanio representados por la fórmula $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ y titanatos de calcio representados por la fórmula $\text{CaTi}_n\text{O}_{3n+1}$.

ES 2 340 258 T3

El potencial de la reacción (8) varía en particular con la concentración de oxígeno en titanio. El gráfico presentado a continuación ilustra la variación de dicho potencial con la concentración de oxígeno en titanio en una celda que trabaja a 950°C. El gráfico ha sido elaborado por el solicitante utilizando datos publicados.

5

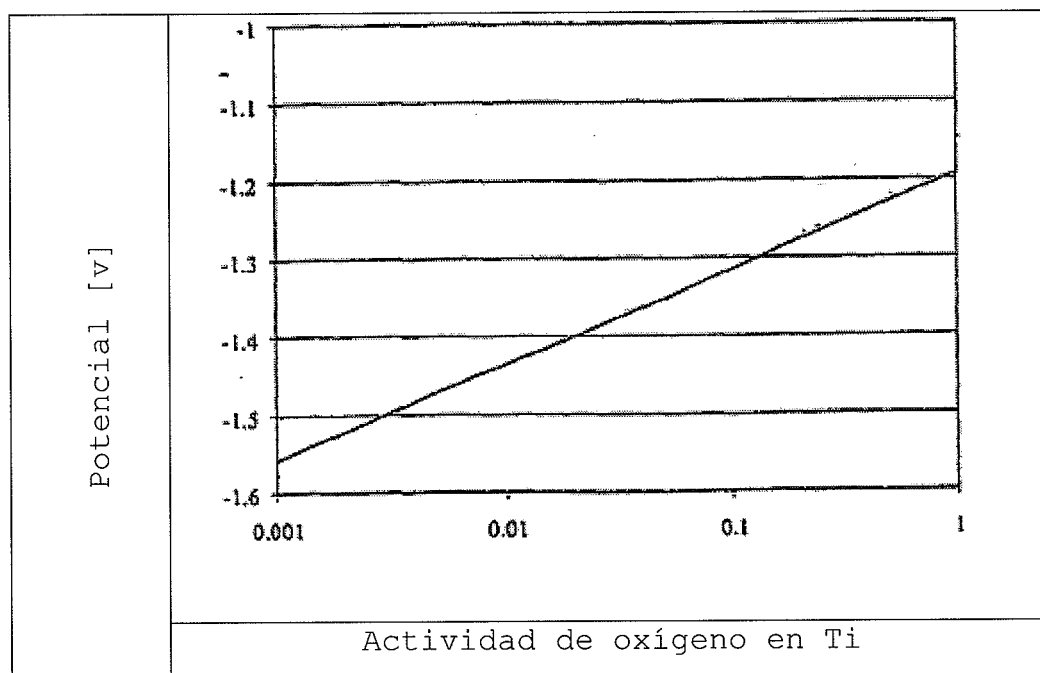
10

15

20

25

30



35

Resulta evidente a partir del gráfico que la reacción (8) requiere unos potenciales mayores cuando las concentraciones de oxígeno son más pequeñas y que, por tanto, hay una mayor resistencia a la eliminación de oxígeno a medida que disminuye la concentración de oxígeno.

40

En los cálculos de los potenciales de las reacciones (1) a (8) no se ha tenido en cuenta la solubilidad de los distintos óxidos de titanio en CaCl_2 . Esto implica que algunas de las reacciones (1) a (8) pueden producirse a potenciales algo mayores o inferiores a los valores de potencial indicados anteriormente para una temperatura de 950°C.

45

Por ejemplo, una menor actividad de TiO implica una disminución en los valores de los potenciales de las reacciones (2), (4) y (6) (es decir, hace los potenciales más positivos) y un aumento del potencial de la reacción (7) (es decir, lo hace más negativo).

50

En vistas de estos hechos, el solicitante deduce que es probablemente muy difícil reducir en una celda electrolítica óxido de titanio a titanio de alta pureza (αTi), es decir, a titanio con bajas concentraciones de oxígeno (no más de 100 ppm de oxígeno) en una sola etapa.

55

Según la presente invención, se presenta un procedimiento para la reducción de un óxido de titanio en estado sólido en una celda electrolítica que comprende un ánodo, un cátodo formado por lo menos en parte por el óxido de titanio, y un electrolito fundido que contiene cationes de un metal capaz de reducir químicamente el óxido de titanio del cátodo, comprendiendo el procedimiento el funcionamiento de la celda a un potencial superior al potencial al que los cationes del metal capaz de reducir químicamente el óxido de titanio del cátodo se depositan en forma de metal sobre el cátodo, por lo que dicho metal reduce químicamente el óxido de titanio del cátodo, y estando dicho procedimiento caracterizado porque la celda funciona con corriente constante y por la renovación según necesidad del electrolito en etapas posteriores de funcionamiento de la celda teniéndose en cuenta las reacciones que se producen en la celda y la concentración de oxígeno en los óxidos de titanio de la celda con el fin de producir titanio de alta pureza (αTi).

60

El término "alta pureza" se utiliza para expresar que la concentración de oxígeno en el titanio no es superior a 100 ppm.

65

De hecho, la presente invención se refiere a la selección de las condiciones de funcionamiento de la celda durante varias etapas de su funcionamiento, teniendo en cuenta las reacciones que se producen en dicha celda. El solicitante prevé en esta etapa que la celda comercial funcionará con corriente constante y que puede no ser posible alcanzar las tensiones necesarias para eliminar el oxígeno hasta unos niveles de concentración muy bajos debido a variaciones en la composición del electrolito. En estas circunstancias, es importante renovar y cambiar la composición del electrolito a fin de poder producir titanio α de alta pureza.

ES 2 340 258 T3

El procedimiento descrito anteriormente permite producir en una celda electrolítica titanio de alta pureza en cuanto al contenido de oxígeno, sin que se refine o procese de alguna otra forma el titanio fuera de la celda electrolítica.

5 El procedimiento puede comprender la renovación del electrolito mediante la adición de un nuevo electrolito al electrolito ya existente o mediante algún otro ajuste de la composición del electrolito.

El potencial de la celda puede cambiarse en distintas etapas del procedimiento, ya sea de forma continua o escalonada.

10 El metal que se deposita sobre el cátodo es preferentemente soluble en el electrolito, por lo que al poder disolverse en el electrolito puede migrar hacia las inmediaciones del óxido de titanio del cátodo.

15 El electrolito es preferentemente un electrolito basado en CaCl_2 y en el que CaO es uno de los constituyentes del electrolito.

En dicha situación, el potencial de la celda es preferentemente superior al potencial al que el metal de Ca se deposita sobre el cátodo, es decir, superior al potencial de descomposición de CaO .

20 El potencial de descomposición de CaO puede variar dentro de un amplio intervalo de valores, dependiendo esta variación de factores como la composición del ánodo, la temperatura del electrolito y la composición del electrolito.

Esto implica, en una celda que contiene CaCl_2 saturado con CaO a 1373 K (1100°C) y que tiene un ánodo de grafito, que el potencial de la celda tiene que ser como mínimo de 1,34 V.

25 El potencial de la celda es también preferentemente inferior al potencial de descomposición de CaCl_2 .

Esto implica, en una celda que contiene CaCl_2 saturado con CaO a 1373 K (1100°C) y que tiene un ánodo de grafito, que el potencial de la celda ha de ser inferior a 3,5 V.

30 El potencial de descomposición de CaCl_2 puede variar dentro de un amplio intervalo de valores, dependiendo esta variación de factores como la composición del ánodo, la temperatura del electrolito y la composición del electrolito.

35 Por ejemplo, una sal que contiene 80% de CaCl_2 y 20% de KCl a una temperatura de 900 K (657°C), se descompone en Ca (metal) y Cl_2 (gas) por encima de 3,4 V y una sal que contiene 100% de CaCl_2 a 1373 K (1100°C) se descompone a 3,0 V.

40 En términos generales, en una celda que contiene sal de CaO-CaCl_2 (no saturada) a una temperatura comprendida en el intervalo de 600 a 1100°C y que tiene un ánodo de grafito, el potencial de la celda debe encontrarse preferentemente comprendido entre 1,3 y 3,5 V.

El electrolito basado en CaCl_2 puede consistir en una fuente de CaCl_2 disponible en el comercio, como dihidrato de cloruro cálcico, que se descompone parcialmente al calentarse y produce CaO o que comprende de otro modo CaO .

45 Alternativamente, o además, el electrolito basado en CaCl_2 puede comprender CaCl_2 y CaO que se han agregado por separado o mezclados previamente para formar dicho electrolito.

El ánodo es preferentemente de grafito o un ánodo inerte.

50 La celda sólo debe ser del tipo presentado en los dibujos de las especificaciones de patente presentadas con la solicitud provisional de patente australiana PS3049.

Referencias citadas en la descripción

55 Esta lista de referencias citadas por el solicitante se presenta únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de patente europea. Aunque la compilación de las referencias se ha realizado con esmero, no puede descartarse la posibilidad de errores u omisiones y la Oficina Europea de Patentes declina toda responsabilidad a este respecto.

60 Documentos de patente citados en la descripción

- GB 9901781 W [0004]
- EP 9995507 A [0008]
- WO 9964638 A [0004]
- AU PS3049 [0015] [0044]

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la reducción de un óxido de titanio en estado sólido en una celda electrolítica que compren-
de un ánodo, un cátodo formado por lo menos en parte por el óxido de titanio, y un electrolito fundido que contiene
cationes de un metal capaz de reducir químicamente el óxido de titanio del cátodo, comprendiendo dicho procedi-
miento el funcionamiento de la celda a un potencial superior al potencial al que los cationes del metal capaz de reducir
químicamente el óxido de titanio del cátodo se depositan en forma de metal sobre el cátodo, por lo que se reduce
químicamente el óxido de titanio del cátodo, estando dicho procedimiento **caracterizado** porque la celda funciona
10 con corriente constante y por la renovación según necesidad del electrolito en etapas de funcionamiento posteriores de
la celda teniendo en cuenta las reacciones que se producen en la celda y la concentración de oxígeno en los óxidos de
titanio de la celda con el fin de producir titanio de alta pureza (α Ti).

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el metal que se deposita sobre el cátodo es soluble en el
electrolito y que al poder disolverse en el electrolito puede migrar hacia las inmediaciones del óxido de titanio del
cátodo.

20 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el electrolito consiste en un electrolito
basado en CaCl_2 que comprende CaO como uno de los constituyentes del electrolito.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, en el que el potencial de la celda es superior al potencial al que el metal
de Ca puede depositarse sobre el cátodo, es decir, superior al potencial de descomposición de CaO .

25 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, en el que el potencial de la celda es inferior al
potencial de descomposición de CaCl_2 .

6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en el que, estando la temperatura comprendida en
el intervalo de 600 a 1100°C y siendo el ánodo de grafito, el potencial de la celda está comprendido entre 1,3 y 3,5 V.

30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, en el que el electrolito basado en CaCl_2 es una
fuente de CaCl_2 disponible en el comercio, como dihidrato de cloruro cálcico, que se descompone parcialmente al
calentarse y produce CaO o que comprende de otro modo CaO .

35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 a 7, en el que el electrolito basado en CaCl_2 comprende
 CaCl_2 y CaO que se han añadido por separado o mezclado previamente para formar el electrolito.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ánodo es de grafito o es un ánodo
inerte.

40

45

50

55

60

65