

## Desarrollo de una ruta alternativa para obtención de titanio elemental de mineral de titanio

Armando Verduzco<sup>a</sup>, Idalia Gómez<sup>a\*</sup>, Lorena Garza<sup>a</sup>, José Luis Cavazos<sup>b\*</sup>

<sup>a</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Posgrado en Química de los Materiales, Av. Universidad S/N, Cuidad Universitaria, 66455, San Nicolás ed los Garza, Nuevo León, MEXICO.

<sup>b</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Av. Universidad S/N, Cuidad Universitaria, 66455, San Nicolás ed los Garza, Nuevo León, MEXICO.

\*[maria.gomez@uanl.edu.mx](mailto:maria.gomez@uanl.edu.mx) \*[jose.cavazos@uanl.edu.mx](mailto:jose.cavazos@uanl.edu.mx)

Recibido 1 de octubre del 2021, Aceptado 20 de noviembre del 2021

### Resumen

Se mantuvo TiO<sub>2</sub> con estructura cristalina de rutilo de 94% de pureza en un medio altamente reductor a diferentes condiciones de temperatura, presión, tiempo y relación de reactivos en atmósfera de helio, el producto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis por energía dispersiva (EDS), logrando un producto con 89.1% de titanio, 3.4% de alúmina, proveniente del TiO<sub>2</sub> utilizado y subóxidos de titanio como subproducto, los cuales se separan por flotación. Se realizó otro grupo de experimentos utilizando MgCl<sub>2</sub> y el producto obtenido fue caracterizado por XRD, en donde se aprecian señales correspondientes a la aleación AlTi<sub>3</sub>.

**Palabras clave:** reductor, subóxidos, titanio elemental, aleación

### 1. Introducción

El titanio es el 9º. elemento en abundancia en la corteza terrestre, se encuentra como TiO<sub>2</sub> con diferentes estructuras cristalinas; anatasa con estructura tetraédrica en rocas ígneas, como rutilo con estructura ortorrómbica en yacimientos de arenas, como Brookita en rocas volcánicas, como ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>.) en arenas y muy escasamente como CaTiO<sub>3</sub><sup>[1,2]</sup>. La explotación del mineral es principalmente de ilmenita y anatasa, con tratamientos de temperatura y control de PH, es posible cambiar de una estructura a otra<sup>[3]</sup>, el TiO<sub>2</sub>, con estructura rutilo, es utilizado en pigmentos y pinturas por la absorción de luz ultravioleta<sup>[3]</sup> y con estructura de anatasa para fotocatalisis<sup>[3]</sup>. El 85% de la explotación mundial, se consume como TiO<sub>2</sub>, el 15% restante como titanio elemental<sup>[4]</sup>, elemento muy preciado por sus excelentes propiedades en aleación con metales como; Al, V, Cu, Fe, Mn, sus principales propiedades aventajan al acero el cual sigue siendo más económico que el titanio, sus principales propiedades son; baja gravedad específica, paramagnético, alta resistencia específica, alta resistencia a la corrosión y biocompatible<sup>[2,3,5]</sup>. El titanio fue descubierto por William Gregor en 1791, pero no logró separarlo, hasta 1950 Matthew A Hunter, logra producir el titanio, su método queda confinado por ineficiente y hasta 1946 William Justin Kroll, desarrolla un método para producirlo comercialmente quedando cloruro residual, el cual con destilación fraccionada se logra un proceso escalable a nivel industrial y es el principal proceso actualmente utilizado por los fabricantes, llamado proceso Kroll<sup>[4-7]</sup>, Consiste en una cloración a 800°C con apoyo carbotérmico para obtener tetracloruro de titanio:



El producto es separado y purificado con destilación fraccionada,

una segunda reacción es llevada a cabo en un reactor de molibdeno a 1000°C, utilizando Mg como reductor.



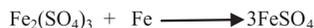
Al extraer el titanio, el reactor debe ser limpiado con HCl para recuperarlo posteriormente por destilación a vacío<sup>[8]</sup>. Este proceso es muy costoso, principalmente por la gran cantidad de energía que requiere, la afinidad del titanio con C, N, O, H, halógenos y otros elementos es lo que dificulta la reducción<sup>[7-12]</sup>. En 1997 se desarrolló un proceso electrolítico a 1000°C por 40 horas en un baño de sal fundida de CaCl<sub>2</sub>, este proceso fue patentado y compite con el método Kroll, ambos procesos son costosos y requieren mucha energía<sup>[13]</sup>, la ventaja del proceso electrolítico FFC Cambridge, es el de ser un proceso continuo<sup>[13,14]</sup>.

Los fabricantes de titanio han mejorado y optimizado sus procesos, pero en esencia, siguen siendo los costosos procesos por cloración; proceso Kroll y proceso por electrólisis FFC Cambridge. se han hecho investigaciones con el fin de encontrar una síntesis más económica, sin lograr desplazar el proceso Kroll y el proceso FFC Cambridge<sup>[5,13,14]</sup>.

En 2009 Laboratorios Kanbar de Israel con apoyo de Swagelok, sintetizaron titanio con una reacción directa en una capsula con válvula de seguridad a 150 lb/inch<sup>2</sup><sup>[15]</sup>, en 2012 Wan-Hi-Li y colaboradores obtienen titanio con baja conversión e impurezas en una celda de grafito a 1000°C en presencia de vapores de Ca<sup>[16]</sup>, en 2013 Zhigang y colaboradores recomiendan formar TiH antes de purificar el mineral, para finalmente deshidrogenar<sup>[17]</sup>, en 2016 Chongchong y colaboradores, buscando mejorar el proceso FFC Cambridge sintetizan titanio elemental con una conversión de 33% por electrólisis en Sr<sub>2</sub>KCl fundido<sup>[18]</sup>.



Debido a la alta estabilidad termodinámica de los óxidos de titanio, los intentos de obtener el titanio elemental directamente a partir del óxido no han logrado desplazar los actuales procesos utilizados; Kroll y FFC Cambridge, en cuanto a la purificación del mineral, hasta 1960, se utilizaba el proceso con ácido sulfúrico:



El procedimiento industrial para la purificación del mineral por cloración se empezó a utilizar alrededor de 1960 y evita la necesidad de eliminar los residuos contaminantes de sulfato ferroso del medio ambiente, con este proceso por cloración se logra obtener mejor pureza del  $\text{TiO}_2$ <sup>[12]</sup>.



El mercado del titanio está dominado por la industria aeronáutica/aeroespacial, que es la principal consumidora de titanio<sup>[18]</sup>. Los fabricantes de titanio han mejorado sus procesos con sus propias investigaciones; El proceso Armstrong es explotado comercialmente por la empresa *International Titanium Powder (ITP)*, con la limitación del proceso de ser un polvo obtenido con densidad aparente muy baja, por lo que se necesita un tratamiento posterior para poder ser procesado por vía pulvimetalúrgica<sup>[19]</sup>. En esencia sigue siendo el proceso Kroll, solo que la reducción se lleva a cabo con sodio en vez de magnesio, de esta manera se obtiene polvo de titanio en vez de titanio esponja, al proceso continuo electrolítico, se han adicionado óxidos metálicos en el proceso para obtener directamente las aleaciones requeridas, logrando así un valor agregado<sup>[19]</sup>, Idaho *Titanium Technologies*, hace una reducción electrolítica de vapores de  $\text{TiCl}_4$ , CBIR (África) la reducción de  $\text{TiCl}_4$  la hace con  $\text{H}_2$ <sup>[19]</sup>. El proceso FFC-Cambridge es uno de los métodos muy estudiados, y algunos investigadores consideran que pudiera ser uno de los procesos más económicos debido a que parte directamente de óxido de titanio<sup>[19]</sup>. Aunque hoy en día es posible fabricar productos de titanio en condiciones óptimas, los procesos necesarios resultan más costosos que los correspondientes en la industria del acero<sup>[19]</sup>.

En este trabajo, se reduce el titanio, mediante una reacción sólido – líquido – gas, utilizando magnesio con tamaño de partícula de 4  $\text{mm}^2$ , y  $\text{TiO}_2$  con estructura cristalina de rutilo, 94% de pureza mínima y un tamaño de partícula de 0.42  $\mu\text{m}$  en atmósfera de helio y encapsulado en aluminio a diferentes condiciones, otro grupo de experimento se lleva a cabo con  $\text{MgCl}_2$  el cual es mucho más económico que el Mg. Se evalúan diferentes condiciones de temperatura, tiempo, cantidad y proporción de reactantes.

La selección de reactivos, fue seleccionada de acuerdo con la energía libre de Gibbs de formación de óxidos a partir del metal elemental<sup>[20]</sup>.

La caracterización se lleva a cabo por difracción de rayos X (*XRD*), microscopía electrónica de barrido (*SEM*) y microanálisis de dispersión de energía (*EDS*). Para llevar a cabo estos experimentos, se construyó un pequeño reactor de 8.7 ml de volumen con acero inoxidable 304 con presión de diseño de 150 PSI, provisto de boquillas con tubo flexible de 1/8 de pulgada de

diámetro y válvulas en los extremos con manómetro para aplicar flujo de gas inerte, medir y controlar la presión durante la experimentación. Otro equipo utilizado, fue un horno tubular con tubo de alúmina, en el cual se colocan los reactantes dentro de un crisol, encapsulados en aluminio. El  $\text{TiO}_2$  al 94% de pureza utilizado, fue proporcionado por Chemic S.A, se caracterizó por difracción de rayos X (*XRD*), con lo cual se conoce la estructura cristalina (figura 1) de rutilo. En un medio altamente reductor, en ausencia de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno con la energía suficiente, se puede llevar a cabo la reducción del titanio para producir el titanio elemental:

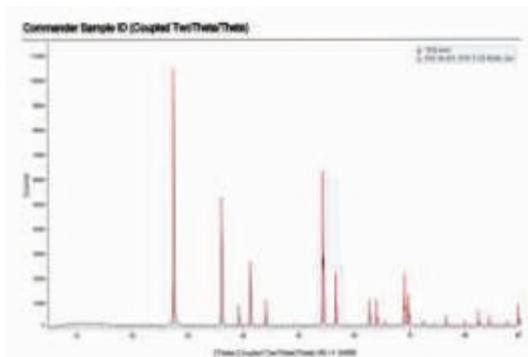


Figura 1. (*XRD*) de  $\text{TiO}_2$ , 00-021-1276  $\text{TiO}_2$  rutilo

## 2. Parte experimental

Se llevaron a cabo una serie de experimentos con diferentes condiciones de calentamiento, temperatura, tiempo, presión y proporción de reactantes, además de estas variables se tienen las diferentes formas de operación del equipo en cada etapa del proceso; habilitación, inertización, calentamiento, reacción y enfriamiento. El desarrollo experimental se dividió en 4 fases experimentales, cada una de ellas derivada de los mejores resultados de la fase anterior. La primera fue a presión atmosférica y el desplazamiento de aire al inicio, se realizó utilizando un globo con helio, en la tabla 1, se muestra las condiciones de las pruebas de primera etapa. La segunda etapa de experimentos se realizó midiendo el flujo de helio durante el desplazamiento de aire antes del calentamiento y se alimentó a 30 PSI dejando una ligera presión positiva en el reactor, las condiciones, se muestran en la tabla 2.

Una tercera etapa se llevó a cabo con presiones iniciales desde 1/2  $\text{kg/cm}^2$  hasta 1.5  $\text{kg/cm}^2$  y temperaturas desde 550°C, hasta 750°C, en la tabla 3, se muestra un resumen.

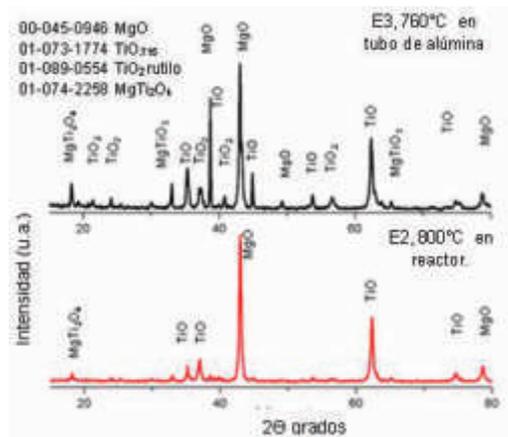
## 3. Resultados

La primera etapa de experimentación fue a presión atmosférica y el desplazamiento de aire al inicio, se realizó utilizando un globo con helio, en la tabla 1, se muestra las condiciones de las pruebas de primera etapa. En el experimento 2, se tuvo dificultad para hacer fluir el helio por el reactor debido a la caída de presión por

los conductos de 1/8" de diámetro, en el experimento 3 se utilizó un tubo de alúmina, fluyó libremente el He para desplazar el aire, el producto obtenido se caracterizó por difracción de rayos X (XRD), en la figura 2 se muestran los resultados, en ambos experimentos se formó el monóxido de titanio, en el experimento 3 a 760°C, se observan señales de TiO<sub>2</sub>, lo cual fue debido a una falta de hermeticidad en el tubo de alúmina y no por falta de temperatura.

**Tabla 1. 1ª Etapa de experimentación, a presión atmosférica y desplazando aire con ayuda de un globo con He.**

No	Reactivos.	Sistema.	Resultados.	(XRD)
1	Cordón de Mg y TiO <sub>2</sub> estequiométrico	Reactor, 8 horas a 700°C.	El 20% del Mg. No se fundió y se desacomodó el empaque.	El experimento no se caracteriza por entrada de aire al sistema.
2	Partículas de 4 mm <sup>2</sup> de Mg y TiO <sub>2</sub> , estequiométrico, encapsulado en Al.	Reactor, 8 horas a 800°C.	Polvo gris, el Al, se separa físicamente.	Mg(Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ). Mg(TiO <sub>3</sub> ). TiO. MgO.
3	Mg: partículas de 4 mm <sup>2</sup> (1.5g), TiO <sub>2</sub> (2.5g), encapsulado en aluminio.	En tubo de alúmina, 760°C por 7 horas.	Gránulos grises claros y oscuros, se separa el Al.	Mg(Ti <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ). Mg(TiO <sub>3</sub> ). TiO. MgO. TiO <sub>2</sub>



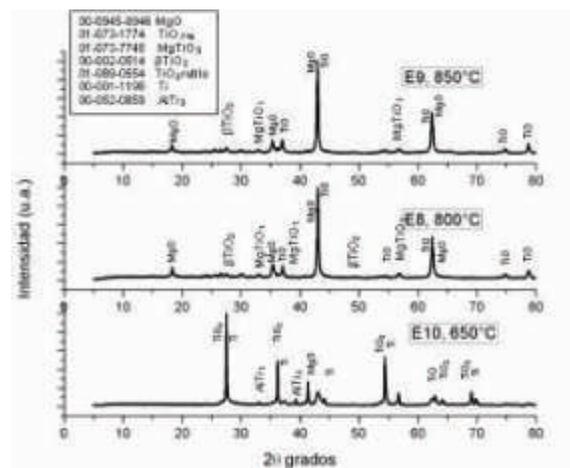
**Figura 2. (XRD) de experimentos 2 y 3.**

En la temperatura de reacción, se pierde la ligera presión en el reactor y se genera vacío, indicativo de la oxidación del magnesio, pues al reaccionar el magnesio evaporado y el oxígeno que pudo haber quedado después del desplazamiento es lo que genera el vacío, durante la etapa de enfriamiento, se observa un incremento de vacío, el cual se pierde en aproximadamente 350°C, aunque a esa temperatura el titanio formado, no debiera

oxidar por entrada de aire a menos que el tamaño de partícula fuera muy pequeño (nanométrico), dado que aún no se determinaba el tamaño de la partícula de titanio formada, en el experimento 10, se rompió el vacío al inicio del enfriamiento para reducir el vacío formado al bajar la temperatura, en la figura 3, se muestra el difractograma obtenido de los experimentos 8, 9 y 10, en los experimentos 8 y 9, se observan señales de titanatos, y TiO<sub>2</sub> con un cambio de estructura cristalina a brookita, en el experimento 10, el vacío se fue formando, pero se perdió debajo de 300°C, en este experimento ya no se presentaron titanatos, pues la temperatura fue menor y se observan señales de Ti y de la aleación AlTi<sub>3</sub>, aunque aún se presentan señales de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 2. 2ª. Etapa de experimentos, con desplazamiento de aire con helio, medido con flujómetro, inicio con ligera presión positiva y reacción con vacío.**

No	Reactivos.	Sistema.	Resultado.	(XRD)
8	TiO <sub>2</sub> y 5% de exceso de Mg.	Calentar en 2 horas a 800°C, mantener 6 horas.	Polvo gris, se separa Al sin reaccionar.	MgO TiO <sub>0.716</sub> MgTiO <sub>4</sub> MgTiO <sub>3</sub> βTiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>
9	TiO <sub>2</sub> y 5% de exceso de Mg.	6 horas a 850°C	Polvo gris, se separa Al sin reaccionar	MgO TiO <sub>0.716</sub> MgTiO <sub>4</sub> MgTiO <sub>3</sub> βTiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>
10	TiO <sub>2</sub> y 5% de exceso de Mg y exceso de Al para AlTi <sub>3</sub>	650°C por 7 horas y rompiendo vacío al inicio del enfriamiento	Polvo gris de fácil molienda, se separa Al sin reaccionar	MgO TiO <sub>0.716</sub> TiO <sub>2</sub> Ti AlTi <sub>3</sub>



**Figura 3. (XRD) de experimentos 8, 9 y 10.**

Una tercera etapa se llevó a cabo con presiones iniciales desde 1/2 kg/cm<sup>2</sup> hasta 1.5 kg/cm<sup>2</sup> y temperaturas desde 550°C, hasta 750°C, en la tabla 3, se muestra un resumen, los experimentos del 11 al 15, se estuvieron manteniendo la presión durante toda la

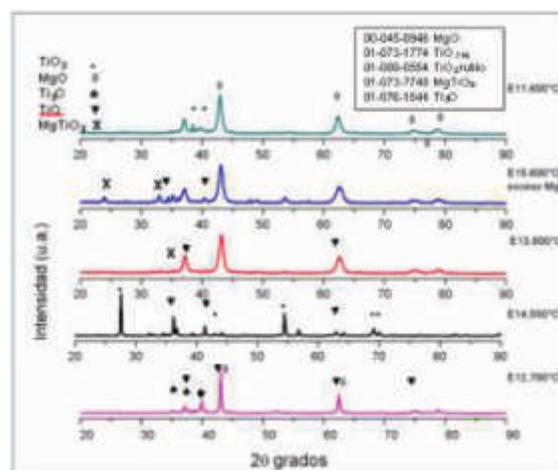
reacción y al inicio del enfriamiento, en la figura 4, se muestra los difractogramas de experimentos 11 a 15, no se formó titanio elemental ni aleación de titanio, pero con estos datos se cambiaron condiciones en experimentos 16 y 17, donde se mantuvo mayor presión 2.5 Kg/cm<sup>2</sup> y 3 kg/cm<sup>2</sup> respectivamente, manteniendo la presión con alimentación de helio en toda la reacción y en enfriamiento, se caracterizaron los experimentos 16 y 17 con (XRD), se muestra en la figura 5 el difractograma, en este se puede observar señales de Ti elemental, dos señales muy pequeñas de aleación Al-Mg y el MgO, ambos difractogramas, 16 y 17, son muy parecidos.

**Tabla 3, Experimentos 15 – 17 con presión (16 y 17, manteniendo todo el proceso la presión con adición de He.)**

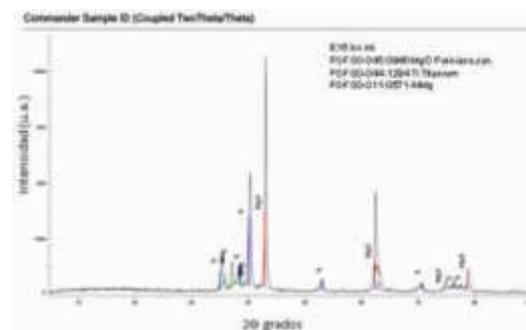
No.	Reactivos.	Sistema.	Resultados.	(XRD)
11	TiO <sub>2</sub> – Mg y Al para AlTi <sub>3</sub> .	½ kg/cm <sup>2</sup> , 7 horas a 650°C	Polvo gris oscuro y partículas de Al.	MgO. Al. Ti <sub>2</sub> O.
12	Al: 0.2011g. Mg: 0.9360g. TiO <sub>2</sub> : 1.5751g.	1 kg/cm <sup>2</sup> , 5 horas a 700°C.	Polvo gris y partículas de Al, paredes de reactor con polvo blanco	MgO. Al. Ti <sub>3</sub> O. TiO.
13	Al: 1.0294g Mg: 2.1572g TiO <sub>2</sub> : 3.3855g	1 kg/cm <sup>2</sup> , 5 horas a 600°C	Polvo gris, poco Al sin reaccionar	MgO. TiO. Mg(TiO <sub>3</sub> ).
14	Al: 0.2584g Mg: 2.0418g* TiO <sub>2</sub> : 3.3973g	1.5 kg/cm <sup>2</sup> , 8 horas a 550°C. Formación de vacío en 4 horas.	Gránulos grises diferentes tonos y de Al, muy duros.	TiO <sub>2</sub> . AlMg. Ti <sub>4</sub> O <sub>5</sub> . Mg <sub>2</sub> (TiO <sub>4</sub> )
15	Al 0.2584g Mg 2.0418g TiO <sub>2</sub> : 3.3973 g	2 kg/cm <sup>2</sup> , 6 horas a 600°C.	Gránulos grises y partículas de Al.	MgO. TiO. Mg(TiO <sub>3</sub> ). AlMg <sub>39</sub> . TiO <sub>2</sub> .
16	Al 0.3387g. Mg 2.3069g. TiO <sub>2</sub> 3.5310g.	2.5 kg/cm <sup>2</sup> , mantenido con He, 7 horas a 750°C.	Gránulos grises y partículas de Al.	MgO Ti Mg-Al
17	Al 0.3481g. Mg 2.1912g. TiO <sub>2</sub> 3.5215g.	3 kg/cm <sup>2</sup> , mantenido con He, 7 horas a 700°C.	Gránulos grises y partículas de Al.	MgO Ti Mg-Al.

En la figura 6, se muestran los espectros de difracción en forma comparativa, se tomó la muestra del experimento 16 y se caracterizó con un microscopio de emisión de campo JEOL,

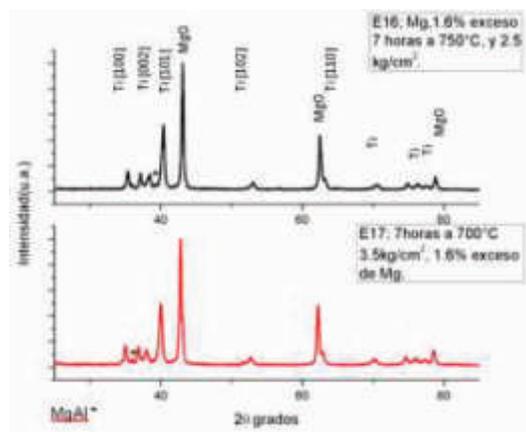
JMS-6701-F microscopía electrónica de barrido(SEM) y microanálisis de energía dispersiva (EDS), en la figura 7 se muestra la micrografía obtenida, en donde se pueden apreciar partículas de MgO con un tamaño promedio aproximado de 200 nm y aglomerados de Ti de aproximadamente 20 nm, en la figura 8 se muestra la imagen elemental en donde se puede comprobar que el tamaño de las imágenes de Mg y oxígeno corresponden a las partículas más grandes.



**Figura 4: (XRD) de experimentos 11 a 15.**



**Figura 5. (XRD) experimento 16.**



**Figura 6. (XRD) de experimentos 16 y 17, 00-45-096 MgO, 00-044-1294 Ti,00-011-0571 AlMg.**

En la figura 9 se muestra la caracterización elemental por EDS, haciendo un balance del oxígeno que lleva el MgO y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que debe haber en base al contenido que originalmente tenía el TiO<sub>2</sub> utilizado, tenemos aún un sobrante de casi 9% de oxígeno, para su separación, es necesario saber cómo se encuentra ese excedente de oxígeno.

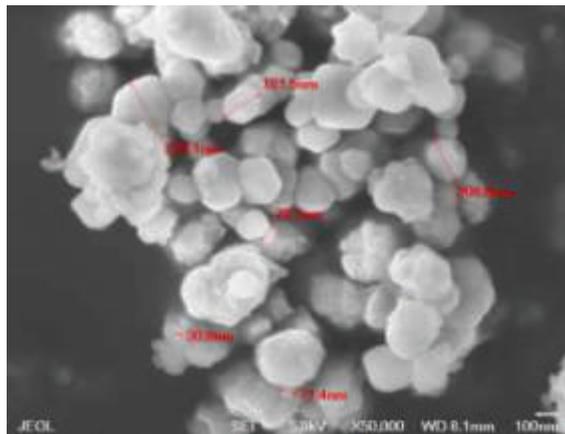


Figura 7: (EDS) de experimento 16

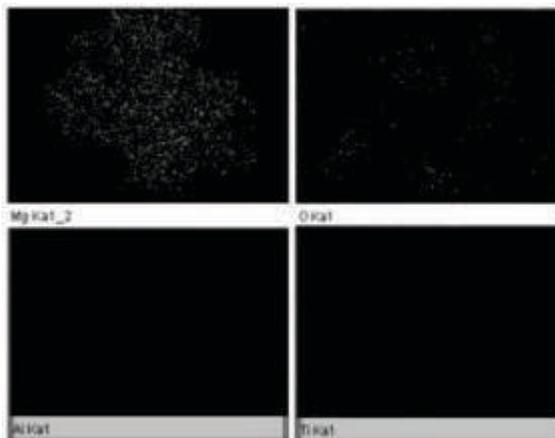


Figura 8: Imagen atómica elemental de experimento 16

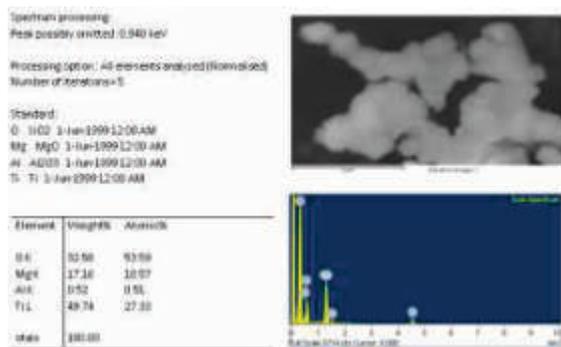


Figura 9. Análisis elemental de espectroscopia dispersiva de energía(EDS),de experimento 16, antes de lavado y separación de subproductos.

Separando el MgO de la muestra, se tendrán mas concentrados los compuestos que ocupan el exceso de oxígeno. Para la separación de MgO, se forma Mg(OH)<sub>2</sub> con agua, a 60°C y se mantiene en agitación por dos horas:



Una vez formado el hidróxido, se trata la muestra con ácido acético para formar el acetato de magnesio, el cual es soluble en agua:



Un indicativo de la formación del acetato es la formación de espuma, se forma de inmediato, se dejó una hora en reposo a temperatura ambiente. Se procedió a separar el acetato con lavadas con agua destilada y separaciones por decantación con ayuda de una centrífuga, en el 9º lavado, se tenía 7 de pH, se adicionó etanol y se evaporó dejando el sólido, el cual se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), en la figura 10 se muestra un comparativo de antes y después de separar el MgO. Se aprecia que la separación fue exitosa, pues solo se observan los aglomerados de Ti, se realizó un análisis elemental con microscopía electrónica (EDS), el cual se muestra en la figura 11, en donde se puede apreciar aún un 9.2% de oxígeno, considerando la cantidad de alúmina presente y la cantidad de oxígeno que tiene, aún quedan 7.5% de oxígeno.

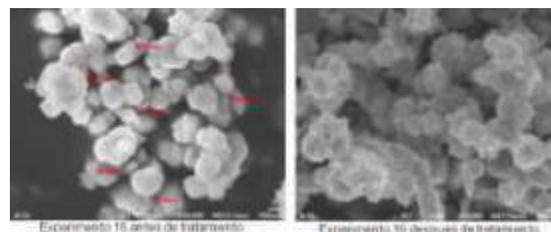


Figura 10. (SEM) de muestra de E-16 después de tratamiento con agua, ácido acético y etanol.

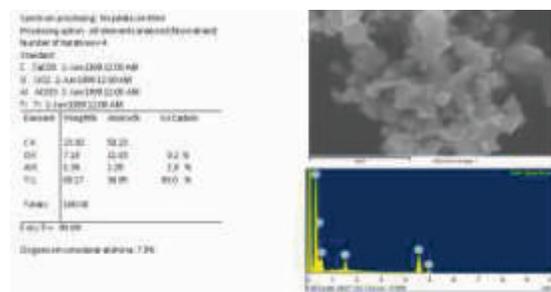


Figura 11. (EDS) de muestra de E-16 después de separar el MgO.

Para conocer en qué forma se encuentra, se realizó un análisis de difracción de rayos X (XRD), el espectro se muestra en la figura 12, comprobando que el oxígeno presente se encuentra en forma de subóxidos de titanio: TiO, Ti<sub>2</sub>O y Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, una vez conociendo los subproductos, es posible la separación. En la industria, se cuenta con maquinaria y métodos muy eficientes, los métodos

más utilizados son: separación por flotación, magnética, hidrometalúrgica y por densidad, dependiendo de las características del material<sup>[21-25]</sup>, en nuestro caso, en vista que los subóxidos de titanio presentan un tiempo relativamente alto de humectación<sup>[21-25]</sup>, es posible la separación por flotación, lo cual en la industria es ya muy dominado.

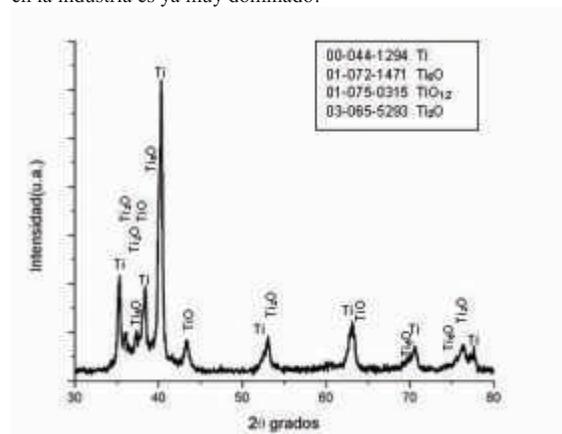


Figura 12. (XRD) de E-16, después de separar MgO.

Con el fin solo de comprobar la posibilidad de una separación por flotación, se realizaron en el laboratorio, decantaciones parciales en un tubo de ensaye, agregando agua a la muestra, se agitó suavemente y se dejó reposar por 10 minutos para separar el material flotante y el material que aún no precipitaba del material precipitado, se le adicionó etanol y se dejó evaporar hasta tener la muestra sólida. Al producto obtenido se le realizó análisis por microscopía electrónica (EDS), en la figura 13 se muestra el resultado, donde se puede apreciar que se logró concentrar el oxígeno de la muestra de 9.2% a 31.6% por lo que se puede concluir que es posible la separación a nivel industrial por flotación.

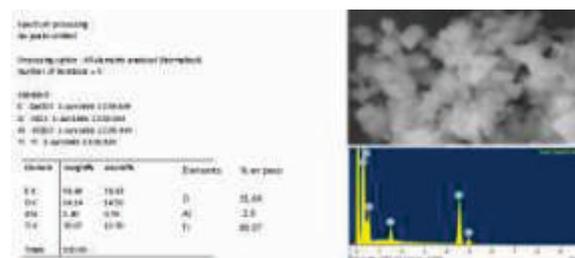


Figura 13. (EDS) de E-16, material flotante con subóxidos.

Se realizaron otro grupo de experimentos utilizando  $MgCl_2$ , subproducto de poco valor del proceso Kroll y mucho más económico que el magnesio<sup>[26]</sup>, en la tabla 4, se muestra el resumen, en el experimento 4, se obtuvieron: titanatos, aluminatos y subóxidos de titanio, pero se observó falta de hermeticidad en el tubo de alúmina, en el experimento 7 se llevó a cabo con flujo continuo de He, a los 300°C el tubo de alúmina se fracturó debido a la formación de gradiente de temperatura al estar calentando y pasando flujo de He, por lo cual, la hermeticidad, se perdió, pero se continuó con la prueba, aunque se obtuvieron titanatos,  $Ti_2O_3$  y  $TiO$ , se obtuvo también la

aleación  $AlTi_3$ , como se puede apreciar en el difractograma de la figura 14. En los experimentos 19 y 20, se utilizó un tubo de acero inoxidable 304, hermético con tomas para alimentación continua de gas y calentado con el horno tubular, se colocaron dos crisoles uno con los reactantes encapsulados con aluminio dentro de un crisol de porcelana y otro crisol sin encapsular con aluminio, se corrió la prueba con los reactantes estequiométricos, considerando el  $MgCl_2$  hexahidratado, se mantuvo ½ hora a 300°C y 5 horas a 650°C, se caracterizaron las muestras de los experimentos 19 y 20 por XRD, los espectros se muestran en la figura 14, en donde se puede observar que no se aparecen señales de titanio ni de alguna aleación, no se forma  $MgO$ , la falta de oxígeno en el sistema, no fue favorable, una referencia similar se encuentra en el estudio de Niu. L. Zhang, T.A.,Lv,G.,& Zhang,B, publicado en 2017<sup>[27]</sup>, acerca de la descomposición térmica por oxidación directa de  $MgCl_2$  por pirólisis in situ para obtener  $MgO$  muy fino, para su experimentación estuvieron controlando una relación de oxígeno-argón en el sistema.

Tabla 4. Experimentos principales con  $MgCl_2$ .

No.	Reactivos	Horno tubular	(XRD)
4	Al 0.77g, $MgCl_2$ 6.67g, $TiO_2$ 1.65g	760°C, en tubo de alúmina	$MgO$ , $TiO$ , $Ti_2O_3$ , $MgTi_2O_4$ , $MgAlO$ .
7	$MgCl_2$ 4.248g $TiO_2$ 1.692g	600°C, 6 horas. Flujo de He en tubo de alúmina	$TiO_{0.8}$ , $MgTiO_3$ , $TiO$ , $Ti_2O_3$ , $AlTi_3$ .
19	$MgCl_2$ 6.67g $TiO_2$ 1.65g	300°C, ½ hora, 650°C por 5 horas. Con Al Tubo hermético	$MgTiO_4$ , $MgTiO_3$ , $MgAl_2O_4$ , $MgCl_2$
20	Al 0.4908g. $MgCl_2$ 4.0150g $TiO_2$ 0.8196g.	300°C, ½ hora, 650°C por 5 horas. Sin Al Tubo hermético.	$MgTiO_3$ , $TiO_2$ , $MgTi_2O_5$ , $MgCl_2$

Sin embargo, se logró sintetizar el titanio elemental con una conversión atractiva en los experimentos 16 y 17 con condiciones de 2.5 a 3.5  $kg/cm^2$  y un rango de temperatura de 700°C a 750°C utilizando un 1.6% de exceso del estequiométrico de Mg, el titanio obtenido fue de 89.1%, con 3.7 de  $Al_2O_3$  procedente del mineral  $TiO_2$  utilizado y 7.2% de oxígeno en forma de los subóxidos  $Ti_2O$ ,  $Ti_2O$  y  $TiO$ , los cuales son separables por flotación. En las pruebas con  $MgCl_2$ , se logró en el experimento 7 la formación de la aleación  $AlTi_3$ , aleación de alto valor económico, esta aleación, se formó teniendo en el sistema una fracción desconocida de aire, pues al fracturarse el tubo de alúmina se pierde hermeticidad, el hecho de mantener el flujo de He, es de esperar tener una mezcla de He y aire presente en el sistema. En los experimentos 19 y 20, asegurando la hermeticidad del medio y manteniendo un flujo continuo de He solo se formaron titanatos y aluminatos, no se forma  $MgO$ ,  $Ti$ , o alguna aleación de titanio.

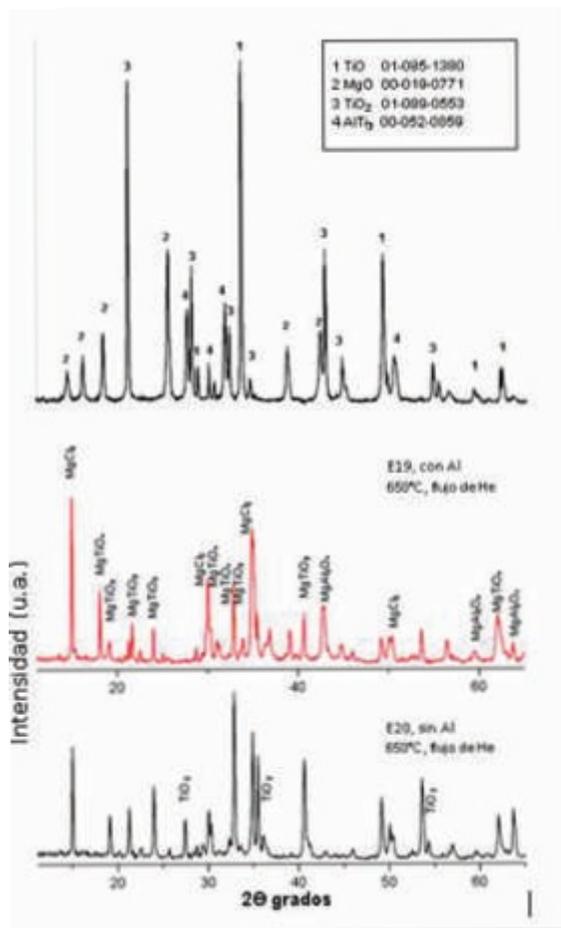


Figura 14.(XRD) síntesis con  $MgCl_2$

#### 4. Conclusiones

La síntesis de Ti con reacción directa encontrada, además de atractiva y escalable a nivel industrial, es mejorable utilizando un reactor piloto con indicador controlador de temperatura interior, medidor indicador de oxígeno dentro del reactor, con alimentación controlable de aire, argón, nitrógeno, con tubo buzo y difusor de gas interior. Los subóxidos obtenidos, son separables por flotación y son de alto valor económico. El exceso de Mg recomendado es de 1.6% del estequiométrico, el 5% de exceso de magnesio, favorece la formación de titanatos de magnesio.

Para la reducción de titanio utilizando  $MgCl_2$ , es necesario tener una cantidad medida y controlada de oxígeno en el sistema, pues una cantidad mas pequeña de oxígeno del óptimo favorecerá la formación de titanatos y aluminatos, la ausencia de oxígeno evita también la formación de  $MgO$ , sin formar Ti elemental o aleación.

#### 5. Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma de Nuevo

León por las facilidades prestadas, en específico por el apoyo al proyecto PAICYT IT1808-21. El M.C. Armando Verduzco agradece al CONACYT por la beca nacional otorgada.

#### 6. Referencias:

- [1] Lakshmanan, V. I., Roy, R., & Halim, M. A. (2016). Innovative Process for the Production of Titanium Dioxide. In *Innovative Process Development in Metallurgical Industry* (pp. 359-383). Springer International Publishing.
- [2] Encyclopedia Salvat of Science and Technology PDF volume 13. 1984.
- [3] Kumar, S. G., & Rao, K. K. (2014). Polymorphic phase transition among the titania crystal structures using a solution-based approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale*.
- [4] Roskill information serves: Global supply of titanium is forecast to increase PRNewswire.
- [5] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). Introducción al procesado pulvimetalúrgico del titanio. *revISTA de MeTALUrgIA*.
- [6] Gázquez, M. J., Bolívar, J. P., García-Tenorio, R., & Vaca, F. (2014). A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications*.
- [7] Davis, K. A. (1982). Titanium dioxide. *J. Chem. Educ.*
- [8] Nagesh, C. R., Sitaraman, T. S., Ramachandran, C. S., & Subramanyam, R. B. (1994). Development of indigenous technology for production of titanium sponge by the Kroll process. *Bulletin of Materials Science*.
- [9] Zhang, Z., Lu, X., Yang, S., & Pan, F. (2012). Preparation of anhydrous magnesium chloride from magnesita. *Industrial & Engineering Chemistry Research*.
- [10] Fang, Z. Z., Middlemas, S., Guo, J., & Fan, P. (2013). A new, energy-efficient chemical pathway for extracting Ti metal from Ti minerals. *Journal of the American Chemical Society*.
- [11] Chemical of the month, the culver academies, *Journal of Chemical Education* Volume 59 Number 2 February 1982. Kathleen A. Davis, *Titanium Dioxide*, American Chemical Education, 1982.
- [12] Nagesh, C. R., Sitaraman, T. S., Ramachandran, C. S., & Subramanyam, R. B. (1994). Development of indigenous technology for production of titanium sponge by the Kroll process. *Bulletin of Materials Science*.
- [13] Centeno-Sánchez, R. L., Fray, D. J., & Chen, G. Z. (2007). Study on the reduction of highly porous  $TiO_2$  precursors and thin  $TiO_2$  layers by the FFC-Cambridge process. *Journal of materials science*.
- [14] Liu A. et al. (2015) Preparation of Al-Ti Master Alloys by Aluminothermic Reduction of  $TiO_2$  in Cryolite Melts at  $960^\circ C$ . In: Jiang T. et al. (eds) 6<sup>th</sup> International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham.
- [15] Eshed, M., Irzh, A., & Gedanken, A. (2009). Reduction of Titanium Dioxide to Metallic Titanium Conducted under the Autogenic Pressure of the Reactants. *Inorganic chemistry*.
- [16] Wan, H. L., Xu, B. Q., Dai, Y. N., Yang, B., Liu, D. C., & Sen, W. (2012). Preparation of titanium powders by

*calciothermic reduction of titanium dioxide. Journal a Central South University.*

[17] Fang, Z. Z., Middlemas, S., Guo, J., & Fan, P. (2013). A new, energy-efficient chemical pathway for extracting Ti metal from Ti minerals. *Journal of the American Chemical Society.*

[18] Tang, C., Yu, X., Chen, J., Han, Q., & Liu, K. (2016). Preparation of titanium by electrochemical reduction of titanium dioxide powder in molten SrCl<sub>2</sub>-KCl. *Journal of Alloys and Compounds.*

[19] Esteban, P. G., Bolzoni, L., Ruiz-Navas, E. M., & Gordo, E. (2011). Introducción al procesamiento pulvimetalúrgico del titanio. *revISTA de MeTALURgIA.*

[20] Robino, C. V. (1996). Representation of mixed reactive gases on free energy (Ellingham-Richardson) diagrams. *Metallurgical and materials Transactions.*

[21] Miller, D. N., Azad, A. K., Delpouve, H., Quazuguel, L., Zhou, J., Sinha, A., ... & Irvine, J. T. (2016). Studies on the crystal structure, magnetic and conductivity properties of titanium oxycarbide solid solution (TiO<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>). *Journal of Materials Chemistry A.*

[22] Gong, Y., & Zhou, M. (2008). Matrix infrared spectra and density functional calculations of TiO<sub>3</sub> and TiO<sub>5</sub> in solid argon. *The Journal of Physical Chemistry.*

[23] Denker, S. P. (1966). Electronic properties of titanium monoxide. *Journal of Applied Physics.*

[24] Xu, B., Sohn, H. Y., Mohassab, Y., & Lan, Y. (2016). Structures, preparation and applications of titanium suboxides. *RSC Advances.*

[25] Wang, D., Huang, C., He, J., Che, X., Zhang, H., & Huang, F. (2017). Enhanced Superconductivity in Rock-Salt TiO. *ACS Omega.*

[26] Liu A. et al. (2015) Preparation of Al-Ti Master Alloys by Aluminothermic Reduction of TiO<sub>2</sub> in Cryolite Melts at 960°C. In: Jiang T. et al. (eds) 6<sup>th</sup> International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham.

[27] Niu, L., Zhang, T. A., Lv, G., & Zhang, B. (2017). Study on the Direct Oxidation Thermal Decomposition of Magnesium Chloride by Product in the Sponge Titanium Production Process to Prepare Magnesium Oxide. In *Magnesium Technology 2017* (pp. 209-213). Springer International Publishing.