

265268



PATENTE DE INTRODUCCION
=====

Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación de dióxido de titanio, para incorporarse en esmaltes vítreos"

Solicitante: LAPORTE TITANIUM LIMITED,
entidad británica, domiciliada en:
Hanover House, 14 Hanover Square, LONDRES, W.1.

Este invento se refiere a la fabricación de dióxido de titanio en una forma especialmente adecuada para su incorporación como opacificador en esmaltes vítreos. A parte de la esención de impurezas que comunican la decoloración y la reducida de reflectancia al es

5.

265268

-2-



- malte en el que el dióxido de titanio se incorpora, el dióxido de titanio adecuado para el objeto anterior, ha de tener propiedades de fluencia o movimiento libre en estado seco, ha de ser capaz de mezclarse fácilmente en estado seco con los ingredientes de la frita o
5. mezcla del esmalte, y ha de disolverse bien en la frita durante la fusión.
- El dióxido de titanio tal como es adecuado para pigmento, se obtiene corrientemente por hidrólisis de una solución acuosa de sal titánica, en general sulfato de titanio o a veces tetracloruro de titanio, de una concentración de sal de titanio superior a 150 g. por litro, calculado en forma de TiO_2 , seguida por la calcinación del precipitado resultante de dióxido de ti
10. tanio hidroso. El precipitado resultante de la hidrólisis, está constituido por partículas finas que experimentan la aglomeración y el sinterizado durante la calcinación. Los aglomerados resultantes de la calcinación se desintegran por molturación, en partículas de un tamaño no superior a 1 micrón, y a veces que no excede de
15. de 0,6 micrón, y corrientemente en partículas de 0,2 á 0,4 micrón aproximadamente. Las partículas calcinadas y molidas son adecuadas para la aplicación como pigmentos, y tienen aproximadamente el mismo tamaño que las
20. partículas del precipitado hidroso; las partículas calcinadas y molidas son solo ligeramente menores a causa de la calcinación. Este material no es adecuado para incorporarse a los esmaltes vítreos, dado que se "apel
25. maza" cuando se mezcla en estado seco con los ingredien
30. tes de la frita del esmalte, y esto dá por resultado la

265268²



-3-

- solución incompleta del dióxido de titanio durante la fusión. Es posible separar del dióxido de titanio calcinado, antes de la molturación, una fracción de material relativamente más basto denominado de calidad granular que, puede usarse para incorporarse en los esmaltes vítreos, pero este material tampoco se disuelve bien durante la fusión.
- 5.
- Es también posible obtener, por la hidrólisis de una solución acuosa de una sal de titanio, un precipitado de dióxido de titanio hidroso de tamaño de partícula más basto, tal que, después de la calcinación y preparación, está constituido total o principalmente por partículas del orden de 5 á 20 micrones.
- 10.
- Las partículas de este precipitado hidroso, son aproximadamente del mismo tamaño que las calcinadas y preparadas, siendo estas últimas ligeramente inferiores tan solo, a causa de la calcinación. La denominación "preparación" se conoce en la técnica y significa los métodos de desintegración menos enérgicos que la molturación, que se aplican por desintegración en un molino de martillos oscilantes o bocarte, o por tamizado.
- 15.
- Sin embargo, cuando se calcina un precipitado de este tamaño superior de partículas, se presenta una aglomeración insuficiente, y la mayor parte de los agregados más bastos se desintegran durante la calcinación, y el secado que precede a ella para formar un material pulverizado fino, que facilmente se transforma en polvo. Esta naturaleza pulverulenta del material es altamente recusable y hace que el material resulte difícil de manejar, por ejemplo en refrigeradores rotativos. Además,
- 20.
- 25.
- 30.

255268



cuando el precipitado hidroso se calcina en un calcinador rotativo en el que el precipitado se desplaza en contracorriente con la circulación de gases de combustión calientes, el material pulverulento, resultante del secado, se arrastra con los gases y desaparece del calcinador.

5.

Este invento proporciona un procedimiento para la fabricación de dióxido de titanio adecuado para incorporarse en esmaltes vítreos, en el que un precipitado hidroso de dióxido de titanio de partículas de tamaño mayor de tal modo que antes y después de la calcinación

10.

y preparación, consista total o principalmente en partículas del orden de 5 á 20 micrones aproximadamente, se mezcla con un precipitado hidroso de dióxido de titanio de partículas de tamaño fino, tal que antes y después de la calcinación y molturación esté formado por partículas

15.

de un tamaño no superior a 3 micrones o, si se desea, no exceda de 1 micrón; la proporción del dióxido de titanio ultimamente citado, es de 2,5 á 50% de la mezcla, calculado en estado de TiO_2 y la mezcla se somete a la calcinación.

20.

Las condiciones de calcinación son las corrientemente usadas para calcinar precipitados de dióxido de titanio hidroso, la temperatura de calcinación está comprendida entre 600°C. y 1.100°C.; y ventajosamente es de 700°C. a 900°C, y se comprenderá que las condiciones de calcinación deben ser tales que den por resultado un producto que contenga, como mínimo 97% de TiO_2 , y con preferencia 98,5% de TiO_2 .

25.

Las sales de titanio de las que precipita el dióxido de titanio de partículas bastas y finas, pue

30.

265268



-5-

- den ser el sulfato de titanio o el tetracloruro de titanio. Los precipitados se preparan ventajosamente por la hidrólisis de soluciones acuosas de sulfato de titanio, obtenidas por la sulfatación de ilmenita o un mineral enriquecido en titanio, preparado partiendo de la ilmenita, por ejemplo escoria Sorel.
- 5.
- Un método preferido para preparar el dióxido de titanio hidroso antes citado de tamaño de partículas bastas, consiste en hidrolizar una solución acuosa de sulfato de titanio en condiciones tales que prácticamente toda o la mayor parte de la hidrólisis, se realice a una concentración de titanio, (disuelto y sin disolver) del orden de 40 á 125 g. por litro calculado al estado de TiO_2 , y con un factor de acidez no superior al 100%. La temperatura a que se practica la hidrólisis, ha de ser por lo menos de 80°C., aunque la hidrólisis es lenta a esta temperatura mínima. Así pues, se prefiere una temperatura de 90°C. o superior hasta el punto de ebullición de la solución. El factor de acidez ventajosamente, está comprendido entre 40 á 70%. Las condiciones que tienden a favorecer la formación del producto de partículas del tamaño fino, deben evitarse desde luego en cuanto sea posible. Así, por ejemplo, resultan indeseables la presencia de grandes proporciones de núcleos de dióxido de titanio hidroso, tales que resultan ventajosos en la hidrolisis de la sal de titanio para producir precipitados que den lugar a pigmentos de dióxido de titanio, y la proporción de estos grupos, si se hallan presentes, no ha de exceder del 2% del titanio total empleado, calculado en estado de TiO_2 .
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

265268



-6-

Un procedimiento ventajoso que favorece la producción de grandes partículas, consiste en añadir una solución de sulfato de titanio que tenga una concentración de titanio superior a 125 g/litro, calculado en estado de TiO_2 , lentamente, a una proporción de agua caliente, tal que después de la mezcla completa, la concentración de titanio (disuelto y sin disolver) esté comprendida entre los límites citados de 40 a 125 g/litro y, después de la adición de la solución de sal de titanio, completar la hidrólisis, por ejemplo, por ebullición de la mezcla. La velocidad de la adición es con preferencia tal que se termine dentro de un período de 5 á 40 minutos.

El dióxido de titanio hidroso, antes citado, de partículas de tamaño fino, puede prepararse por cualquier método conocido para hidrolizar una solución de sal de titanio con objeto de precipitar un cuerpo adecuado para la fabricación de pigmentos. La hidrólisis se realiza a una concentración de titanio (disuelto y sin disolver) superior a 150 g/litro y, ventajosamente, de 180 a 230 g/litro calculado al estado de TiO_2 , y ventajosamente en presencia de núcleos de dióxido de titanio hidroso. Como variante el precipitado de partículas de tamaño fino, puede llevarse a cabo de modo conocido, por precipitación con alcali de una solución de sal de titanio.

Antes de la calcinación, los precipitados se lavan del modo corriente, y pueden lavarse antes o después de mezclarse entre sí. Después de lavar, y antes de la calcinación los precipitados pueden tratarse con



un alcali, por ejemplo carbonato de amonio o de sodio, para neutralizar el ácido residual en aquellos presente, y lavarse luego para eliminar la sal formada por la neutralización.

5. Si se desea, con la mezcla puede incorporarse, antes de la calcinación de los precipitados, una pequeña proporción de un agente acondicionador, para neutralizar la acidez residual del producto, por ejemplo carbonato potásico, carbonato sódico o fosfato de sodio, o borax.

10. Después de la calcinación, los macro-agregados, de los que se compone la mezcla calcinada, se desintegran preparándolos, por ejemplo, por medio de un molino de martillos oscilantes, un bocarte u otros medios, tal como el tamizado, en grado tal que todo el material atraviese un tamiz normal británico de 60 mallas y, con preferencia, todo o la mayor parte del mismo atraviese un tamiz normal británico de 100 mallas. El producto así obtenido se mueve con relativa facilidad, no produce polvo, se mezcla facilmente con los ingredientes de las fritas para el esmalte, y se disuelve bien durante la fusión.

20. Los ejemplos siguientes aclaran este invento.

25. EJEMPLO 1 - (a) Se calentaron a 65°C. 4500 litros de una solución de sulfato de titanio obtenida por sulfatación de ilmenita, y que, por litro, contenía 180 g. de TiO_2 , 60 g. de Fe, 6.6 g. de $MnSO_4$ y 460 g. de H_2SO_4 (factor de acidez de 58,5%), y luego se mezclaron, en grado uniforme durante 30 minutos, con 5.625 litros de
30. agua a una temperatura de 90°C; Durante toda la adición,



- la mezcla se conservó a esta temperatura. La concentración final del titanio, por tanto, era de 80 g./litro calculada al estado de TiO_2 . Una vez terminada la adición se elevó todo ello a la temperatura de la ebullición en la que se conservó durante 2 horas. El rendimiento fué del 90%. El precipitado así obtenido era de un tamaño basto de partículas, tal que, después de la calcinación y preparación estaba constituido principalmente por partículas de 10 a 20 micrones.
- 5.
10. (b) A 900 litros de una solución de sulfato de titanio, obtenida por sulfatación de ilmenita, y que contenía, por litro, 210 g. de TiO_2 , 70 g. de Fe, 7,7 g. de $MnSO_4$ y 537 g. de H_2SO_4 (Factor de acidez, 59%) se le añadió un líquido de nucleación, preparado mezclando a 65°C., con una parte de dicha solución de sulfato de titanio diluida a 30 g./litro de TiO_2 , una cantidad de una solución de sosa caustica que contenía 100 g. de NaOH por litro, tal que la mezcla tenía un pH de valor 3,5. La cantidad de líquido de nucleación añadida, fué tal que se introdujo el 0,25% de titanio sobre la base del contenido de titanio de la solución de sulfato de titanio calculado en forma de TiO_2 . El líquido nucleado se elevó a la temperatura de ebullición, en el transcurso de una hora y se hirvió a volumen constante durante otras 3 horas. Luego se diluyó con agua, en el transcurso de 30 minutos, a una concentración de titanio de 180g. de TiO_2 por litro, y todo ello se hirvió durante otros 30 minutos. Se obtuvo un rendimiento del 97%. El precipitado así obtenido era de un tamaño fino de partículas, tal que después de la calcinación y
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



molturación, tenía un tamaño de partículas de 0,2 a 0,25 micrón.

5. Se mezclaron entre sí suspensiones de hidrolizados obtenidos como se describe en (a) y (b) anteriores, en proporciones tales que el 20% del dióxido de titanio presente en la mezcla estaba constituido por el dióxido de titanio de la suspensión (b). Los precipitados mezclados se lavaron hasta quedar libres de hierro, del modo corriente, por dilución con agua, seguida por posado y lavado en filtros rotativos de vacío.

10. La pulpa mezclada y lavada de distintas partidas preparadas como acaba de describirse, se calentó en un calcinador rotativo. El período total de pasos a través del calcinador, fué de 12 horas; durante 1 á 2 horas de ese período, el material se conservó a 800°C. El dióxido de titanio resultante contenía alrededor del 5% de rutilo, y se observó una pérdida despreciable debida a la reducción a polvo en el calcinador, refrigerador y durante el manejo ulterior. El producto calcinado se pasó a continuación a través de un molino de martillos oscilantes, y se obtuvo un producto de circulación libre de una densidad masiva de 1,5 y todo él susceptible de pasar a través de un tamiz normal británico de 100 mallas y que estaba constituido principalmente por partículas del orden de 10 á 20 micrones. Era especialmente adecuado para incorporarse en esmaltes cítreos.

15. Cuando el precipitado obtenido como se describe en (a) anterior se calcinaba solo en las mismas condiciones, se perdía aproximadamente el 25% del material

20. 25. 30.



convertido en polvo en el calcinador y el equipo de refrigeración y manejo.

EJEMPLO 2 - (a) Se calentaron a 66°C. 4.540 litros de solución de sulfato de titanio obtenida por la

5. sulfatación de ilmenita, y que contenía, por litro, 162,9 g. de TiO_2 , 4,1 g. de TiO_2 (titanoso). 61,6 g. de Fe, 6 g. de $MnSO_4$ y 436 g. de H_2SO_4 (factor de acidez 61,7%) y luego, durante 22 minutos se vertió en 4.387,5 litros de agua a 90°. La concentración final era de 82,5 g. de TiO_2
10. por litro. Todo ello se elevó a la temperatura de ebullición, hirviéndose durante 2 horas. El rendimiento fué de 95,4% y el precipitado así obtenido se depositó rápidamente. Una porción de ensayo de 250 ml. del hidrolizado caliente, cuando se dejó depositar durante 1 hora, proporcionó un precipitado depositado de un volumen de 24 ml.
15. Este precipitado de partículas bastas, después de lavado, calcinado a 900°C. y preparado, estaba constituido principalmente por partículas del orden de 10 á 20 micrones.

- (b) A 8.100 litros de una solución de sulfato de titanio idéntica a la descrita en (a), anterior se le
20. añadió un líquido de nucleación preparado mezclando a 65°C. una parte de la misma solución de sulfato de titanio diluida hasta un contenido de TiO_2 de 30 g./litro, con una cantidad de solución de sosa cáustica, tal que
25. contenía 100 g. de NaOH por litro y la mezcla tenía un pH de valor 3,5. La cantidad de líquido de nucleación añadida a la solución de sulfato de titanio, era tal que introducía una cantidad de titanio, calculada al estado de TiO_2 , de 0,7% del titanio contenido en la solución
30. de sulfato de titanio. El líquido nucleado se elevó a

203268



-11-

- la temperatura de ebullición en el transcurso de una hora y se hirvió durante otras 2 horas. El rendimiento fué de 94%. El precipitado así obtenido era de partículas de tamaño finotal, que después de lavarse, calcinarse y molerse tenía partículas de un tamaño de 0,35 á 0,45 micrones.
- 5.
- Se lavaron separadamente suspensiones de hidrolizado obtenidos como se describe en (a) y (b) para eliminar el hierro y el exceso de ácido sulfúrico, y luego se mezclaron entre si en proporciones relativas tales que el 15% del dióxido de titanio presente en la mezcla, estaba constituido por dióxido de titanio de la suspensión (b). La pulpa mezclada se calcinó en un calcinador rotativo; siendo el período total de paso de 6 horas durante 1,5 horas de las cuales el material se conservó a 850°C. El dióxido de titanio resultante, era prácticamente anatasia, y se produjo una pérdida despreciable debida a la formación de polvo del calcinador y del refrigerador, y durante el manejo ulterior. El producto calcinado se obtuvo en forma de producto de circulación o movimiento libre con una densidad masiva de 1,44 y todo él atravesaba un tamiz normal británico de 100 mallas y estaba constituido principalmente por partículas del orden de 10 á 20 micrones. Era un dióxido de titanio de movimiento libre, que contenía el 98,8% de TiO_2 , y era adecuado para su incorporación a los esmaltes vítreos. Utilizando un ensayo arbitrario, descrito a continuación para determinar el contenido de polvo del producto, se comprobó que era de 11%.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.
- La proporción de polvo de dióxido de titanio de parti-

258268



culas de tamaño mas basto, después de la calcinación solamente, se determinó por el mismo ensayo y se observó que era del 81%.

EJEMPLO 3 - (a) El precipitado de partículas bastas, se preparó como se describe en el ejemplo 2.

5.

(b) El precipitado de partículas finas, se preparó partiendo de una solución de sulfato de titanio que contenía, por litro, 157,9 g. de TiO_2 , 4,9 g. de TiO_2 (titanoso) 62,8 g. de Fe, 5,5 g. de $MnSO_4$, 431,5 g. de H_2SO_4 (factor de acidez 64,9%); 693 litros de esta solución,

10.

a 70°C., se introdujeron durante 2 minutos y 10 segundos en 2.524,5 litros de agua mantenida a 90°C. Al final de la adición, la temperatura de la mezcla era de 86°C. La mezcla se conservó a esta temperatura durante 1 minuto para desarrollar una solución de nucleación, y

15.

luego se agregaron a esta solución, en el transcurso de 6,5 minutos 6.385,5 litros de la solución de sulfato de titanio antes citada, a 70°C. La temperatura final de la mezcla era de 78°C. La mezcla se elevó a continuación

20.

a la temperatura de ebullición en el transcurso de 30 minutos, y se hirvió durante 2 horas, para completar la operación de hidrolisis. El rendimiento fué de 96,3%. El precipitado así obtenido, se lavó, se calcinó a

25.

850°C. y se molió, y el producto resultante estaba constituido por partículas de tamaño variable desde 0,5 a 3 micrones, y consistía principalmente en partículas de 2 micrones.

30.

Se mezclaron entre sí hidrolizados en suspensión obtenidos como se describe en (a) en proporciones tales que el 12% del dióxido de titanio presente en

255268



-13-

- la mezcla estaba constituido por el dióxido de titanio de la suspensión (b). Los precipitados mezclados se lavaron para eliminar el hierro, del modo corriente. Calcinando a 860°C. el precipitado mezclado, se obtuvo un dióxido de titanio de movimiento libre y exento de polvo, adecuado para incorporarse a esmaltes cítráos. Su contenido de polvo era de 8,6 %.
5. Ensayo de la proporción de polvo - Los contenidos de polvo de los productos citados en los ejemplos anteriores, se determinaron insuflando un gas en una corriente determinada y durante un tiempo dado, a través de un peso conocido del producto en estado fluidizado, en un tubo vertical, del modo siguiente: El tubo de vidrio tenía una longitud de 533,4 mm. y un diámetro interno de 25,4 mm. y un disco de vidrio sinterizado de poros de un tamaño de 200-250 micrones y de un espesor de 5 mm. se sostenía en posición en el extremo inferior del tubo mediante un manguito de caucho. El producto a ensayar se tamizaba a través de un tamiz normal británico de 60 mallas y, cuando era necesario se secaba a 110°C. aproximadamente, durante una hora. Se colocaban 20 g. del producto tamizado en el tubo de vidrio sobre el disco de cristal sinterizado. Se hacía pasar oxígeno procedente de un cilindro, a través de una válvula de agua y de un Rotámetro, y del disco de vidrio, al interior del material a ensayar. Las proporciones de circulación del oxígeno se ajustaban a 5 litros de oxígeno por minuto (medido a 20°C. y a 760 mm.). Esta proporción de circulación de oxígeno se conservaba durante 5 minutos. La pérdida de
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

205268



-14-

peso del material debida al polvo arrastrado por el oxígeno se determinaba pesando el material que permanecía en el tubo. Si durante el ensayo, el material acusaba señales de formación de canales para permitir el paso del gas a su través sin fluidizarlo, el tubo de vidrio se golpeaba ligeramente.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Introducción por 10 años en España: "Procedimiento de fabricación de dióxido de titanio, para incorporarse en esmaltes vítreos"; caracterizándose por lo siguiente.

1ª - Procedimiento de fabricación de dióxido de titanio, para incorporarse en esmaltes vítreos, caracterizado por mezclarse un precipitado de dióxido de titanio hidroso de partículas de tamaño basto tal que antes y después de la calcinación y preparación consista total o principalmente en particular del orden de 5 á 20 micrones, aproximadamente, con un precipitado de dióxido de titanio hidroso de partículas de tamaño fino tal que antes y después de la calcinación y molturación consista en partículas de un tamaño no superior a 3 micrones; la proporción del último dióxido de titanio es de 2,5 á 50% de la mezcla, calculado en TiO_2 , y la mezcla se somete a calcinación.



5. 2ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado por usarse dióxido de titanio hidroso, pre cipitado, de partículas de tamaño fino, tal que antes y después de la calcinación y molturación, esté constituí do por partículas de un tamaño no superior a un micrón.

10. 3ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por usarse precipitados hidrosos pre- parados por hidrolisis de soluciones acuosas de sulfato de titanio obtenidos por sulfatación de ilmenita o un ma terial enriquecido en titanio, preparado partiendo de éstas.

15. 4ª - Procedimiento, según reivindicación 1ª, 2ª, o 3ª, caracterizado porque el tióxido de titanio hidroso de partículas de tamaño basto, es tal que se ha preparado por hidrolización de una solución acuosa de sul fato de titanio en condiciones tales que prácticamente toda o la mayor parte de la hidrolisis se realiza a una concentración de titanio disuelto y sin disolver, del orden de 40 a 125 g./litro calculado en forma de TiO_2 , y a un factor de acidez no superior al 100%.

20. 5ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª, caracterizado porque dicho hidrolisis se realiza a una temperatura comprendida entre 90°C. y el punto de ebullición de la solución.

25. 6ª - Procedimiento, según reivindicación 4ª o 5ª, caracterizado porque la hidrolisis se realiza añadiendo una solución de sulfato de titanio de una con centración de titanio superior a 125 g./litro, en un período de 5 á 40 minutos, a una proporción de agua ca- liente, tal que después de la mezcla completa, la concen

30.



-16- 265268

tración de titanio disuelto y sin disolver es del orden de 40 a 125 g./litro y luego se completa la hidrólisis.

5. 7ª - Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque el dióxido de titanio hidroso de partículas de tamaño fino, es tal que se ha preparado hidrolizando una solución acuosa de sulfato de titanio a una concentración de titanio disuelto y sin disolver, superior a 150 g./litro.

10. 8ª - Procedimiento, según reivindicación 7ª, caracterizado porque la hidrólisis se realiza en presencia de núcleos de dióxido de titanio hidroso.

15. 9ª - Procedimiento de fabricación de dióxido de titanio, para incorporarse en esmaltes vítreos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de dieciseis hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

20 FEB 1931
LAFORTE TITANIUM LIMITED,

J. COME ASEO Y MODEY
P. P.