

14 MAR. 1961

PATENTE DE INVENCION
=====

265745



Memoria Descriptiva

sobre:

" Procedimiento de obtención de dióxido de titanio "

=====

Solicitante:

LAPORTE TITANIUM LIMITED, entidad inglesa, residente en
Hanover House, 14 Hanover Square, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la preparación de dióxido de titanio en forma especialmente adecuada para su incorporación como opacificador en esmaltes y barnices vitreos. A parte de la libertad de impurezas que comunican la decoloración y la reflexión reducida al

5.

26 5745 14 MAR. 1961



- esmalte en el que se incorpora el dióxido de titanio, este cuerpo, si ha de ser adecuado para los fines anteriores, debe tener propiedades de movimiento libre, en estado seco, ha de ser capaz de mezclarse con facilidad en el mismo estado, con los ingredientes de la frita del esmalte, debe disolverse bien en ella durante la fusión y no ha de producir polvo, con las ventajas consiguientes tanto para el fabricante como para el usuario.
- 5.
10. Este invento proporciona un procedimiento para la fabricación de dióxido de titanio adecuado para su incorporación en esmaltes y barnices vítreos, en el que se prepara un precipitado de dióxido de titanio hidroso, por adición de una solución acuosa de sulfato de titanio, de una concentración de titanio del orden de 120 á 180 g/litro, calculada al estado de TiO_2 , y a una temperatura del orden de $40^{\circ}C$ a $70^{\circ}C$, a una proporción de agua caliente tal que después de la mezcla completa, la concentración de titanio disuelto y sin disolver está comprendida entre 70 y 95 g/l, calculada al estado de TiO_2 ; la temperatura de la mezcla se mantiene por encima de $70^{\circ}C$. durante la mezcla y un período posterior, suficiente para completar la hidrólisis; una pequeña proporción del precipitado así formado se separa, y liberado prácticamente del ión sulfato, se peptiza por tratamiento con ácido clorhídrico para formar una suspensión con un pH de 2 aproximadamente; el dióxido de titanio hidroso peptizado, se mezcla con el resto del precipitado de dióxido de titanio hidroso, y la mezcla, ya libre de ácido sulfúrico libremente acoplado, se somete a la
- 15.
- 20.
- 25.
- 301



285745

calcinación.

- Las condiciones de calcinación pueden ser las corrientemente usadas para calcinar precipitados de dióxido de titanio hidroso, y las temperaturas de calcinación están comprendidas ventajosamente entre 700°C y 1.150°C., siendo con preferencia de 700° a 900°C y se comprenderá que las condiciones de calcinación deben ser tales que den lugar a un producto que contenga, como mínimo, 97% de TiO_2 y, con preferencia, como mínimo 98,5% de TiO_2 .
- 5.
10. La solución de sulfato de titanio desde la que se prepara el dióxido de titanio hidroso, es ventajosamente, la que se obtiene por sulfatación de ilmenita o una mezcla de ilmenitas y/o un material enriquecido en titanio, preparado partiendo de ilmenita o de una mezcla de estos materiales. El líquido de sulfatación en este caso tiene ventajosamente un factor de acidez del orden de 50 á 80% y, con preferencia, de 60 a 70%, y una relación de TiO_2 a hierro, de 1.2:1 á 3:1, y preferiblemente 1.8:1, á 2.2:1.
- 15.
20. Es conocido que el dióxido de titanio hidroso no puede peptizarse a menos que esté prácticamente libre de ion sulfato, o sea, prácticamente exento de sulfatos y de ácido sulfúrico. Así, pues, para este objeto, la menor proporción del precipitado de dióxido de titanio hidroso, antes o después de separarse, y antes de peptizarse, puede lavarse para eliminar el ácido sulfúrico libremente acoplado, tratarse luego con un álcali, por ejemplo, amoníaco o carbonato sódico, para neutralizar el ácido residual, y lavarse para separar la sal formada por la neutralización
- 25.
- 30.

265745

18 MAR



- Con objeto de que la mezcla del dióxido de titanio hidroso peptizado con el resto del precipitado de dióxido de titanio hidroso, esté libre de ácido sulfúrico libremente acoplado, antes de la calcinación,
5. la parte del precipitado que no se ha peptizado, puede lavarse para separar el ácido sulfúrico libremente acoplado a la misma, antes o después de separar las proporciones menores. Si se desea, la parte de precipitado que no se ha peptizado, puede hacerse también prácticamente libre de ión sulfato, por neutralización y lavado para eliminar la sal resultante, como antes se describe con referencia a la proporción menor del precipitado.
- 10.

- Por ejemplo, el ácido sulfúrico libremente acoplado, puede separarse del conjunto del precipitado antes de separar la proporción menor del mismo. Después de separarse, la proporción menor precisará ser neutralizada y lavada para eliminar el ácido residual, antes de peptizar esta parte del precipitado. Como variante,
- 15.
20. la proporción menor del precipitado puede separarse sin lavar primero todo el precipitado, y lavarse a continuación, neutralizarse y lavarse nuevamente, antes de peptizarse. En este caso es ventajoso lavar el resto del precipitado después de haberse mezclado con el material peptizado, dado que en este caso el ión cloruro del material peptizado puede también reducirse o eliminarse.
25. Se comprenderá desde luego que, si se desea, puede lavarse todo el precipitado, neutralizándose y lavándose luego, otra vez.

30. La proporción menor del precipitado que se se-

265745



para para peptización, es ventajosamente del orden de 5 á 40% de todo el precipitado, y con preferencia es del 20% aproximadamente.

5. La parte menor separada de los precipitados, puede peptizarse con ácido clorhídrico, de modo conocido. Si la pulpa separada es inconvenientemente espesa, es ventajoso diluirla primero con agua hasta una concentración del orden de 200 á 700 g. de TiO_2 , por litro, añadiendo luego ácido clorhídrico concentrado hasta que el valor del pH es de 2 aproximadamente.

10. La temperatura de la solución de sulfato de titanio, cuando se añade al agua caliente, es, ventajosamente, del orden de 60°C á 65°C. La proporción en que se añade la solución es ventajosamente tal que dicha adición se termine dentro de un período de 5 á 40 minutos y, con preferencia, de 15 á 25 minutos.

15. La concentración de la solución de sulfato de titanio es, con preferencia, de 140 á 160 g. por litro, aproximadamente, calculado al estado de TiO_2 y, después de mezclar la solución con el agua caliente, la concentración de titanio disuelto y sin disolver en la mezcla, es con preferencia de 80 á 85 g/litro calculado al estado de TiO_2 . La temperatura de la mezcla durante y después de realizarse esta, es con preferencia desde 90°C. a la del punto de ebullición de dicha mezcla.

20. Si se desea, pueden incorporarse con el precipitado de dióxido de titanio hidroso, después de la adición de material peptizado, uno o más óxidos, por ejemplo de tungsteno, tantalio, molibdeno o antimonio, que se sabe que modifican la capacidad de reflexión de
- 25.
- 30.

265745



los esmaltes vítreos que contienen dióxido de titanio.

El proceso a que este invento se refiere, proporciona dióxido de titanio prácticamente incapaz de producir polvo, y tiene otras numerosas ventajas. Así, por ejemplo aunque el precipitado final esté constituido por dióxido de titanio hidroso de dos clases, solamente se precisa una etapa de precipitación, y toda la pulpa en forma de corriente única a la etapa de calcinación.

Los ejemplos siguientes aclaran este invento

10.

EJEMPLO - I. -

Se calentaron a 65°C.; 545 litros de solución de sulfato de titanio, obtenido por la sulfatación de ilmenita y que contenía, por litro 151,7 de TiO_2 , 3 g de TiO_2 (en estado titanoso), 75,8 g de hierro, 5 g. de sulfato de manganeso y 442,5 g de ácido sulfúrico, (el líquido en estas condiciones tenía un factor de acidez de 65°) y luego se hicieron pasar en proporciones uniformes, durante 21 minutos, al interior de 490 litros de agua, a una temperatura de 90°C. La concentración final de titanio, disuelto y sin disolver, en la mezcla, era de 80 g./litro calculado al estado de TiO_2 . Terminada la adición, todo ello se elevó a la temperatura de ebullición en la que se conservo durante 2 horas. El rendimiento de precipitado hidroso fué de 95,5%. El precipitado presentaba la forma altamente floculada, tal que cuando se dejaron posar 250 ml. de hidrolizado, en un cilindro graduado, durante una hora, se obtuvo un volumen de posado de 28 ml., para el óxido de titanio hidroso precipitado.

15.

20.

25.

El precipitado se lavó de modo conocido en un filtro con agua ligeramente acidificada (N/50 de ácido sul-

30.



- fúrico) y luego estaba prácticamente libre de sulfatos de hierro y de manganeso, pero contenía una pequeña proporción de ácido sulfúrico adsorbido. Una proporción que constituía el 20% del total se separó y neutralizó hasta un pH de 6,8, con solución de amoníaco. Se separó por filtración y se lavó para liberarla de sulfatos, con agua destilada, y luego se diluyó con agua destilada hasta una concentración de, aproximadamente, 400 g por litro, de TiO_2 . Por la adición de ácido clorhídrico concentrado para obtener un pH de 2, se logró una suspensión de dióxido de titanio hidroso peptizado, que luego se mezcló íntimamente con el resto del precipitado lavado. Después de retirar el agua, el precipitado se calcinó a $860^{\circ}C$. durante 1,5 horas después de lo cual se obtuvo un dióxido de titanio de movimiento libre, que contenía el 98,5% de TiO_2 y era susceptible de aplicarse para la incorporación en esmaltes vitreos.
- 5.
 - 10.
 - 15.

El dióxido de titanio así obtenido, tenía un contenido de polvo de 9,4%. Esto corresponde muy favorablemente con el contenido de polvo de dióxido de titanio al 75% obtenido calcinando el precipitado sin añadir material peptizado.

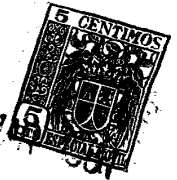
- 20.

EJEMPLO 2.-

En este ejemplo el procedimiento es el mismo descrito en el ejemplo 1, excepto que la porción menor del precipitado se separó, lavó, neutralizó y lavó nuevamente sin lavar primero todo el precipitado, y el precipitado se lavó después de la adición del material peptizado. El lavado en esta etapa, tiene la ventaja de que reduce o elimina además el ión cloruro

- 25.
- 30.

265745



contenido en la parte peptizada. La presencia de ión cloruro es indeseable, especialmente desde el punto de vista de la corrosión, al llevar a cabo la subsiguiente calcinación del precipitado.

5. Los "contenidos de polvo" antes citados, se determinarón insuflando un gas en proporciones fijas durante un tiempo dado, a través de un peso conocido del producto en estado fluidificado, en un tubo vertical, del modo siguiente; el tubo de vidrio tenía una longitud
10. de 52,5 c, y un diámetro de 2,5 cm y en el extremo inferior del mismo y por un manguiro de caucho, se mantenía en posición un disco de vidrio sinterizado con poros de un tamaño de 200 a 250 micrones, y de un espesor de 5 mm. El producto a ensayar se tamizaba a través de un tamiz de
15. 60 mallas de la norma británica, y en caso necesario se secaba a unos 110°C. durante una hora. Se colocaban en el tubo de vidrio, sobre el disco de cristal sinterizado, 20 g. del material tamizado. Se hacía pasar oxígeno de una bombona, a través de una válvula de aguja de un ró-
20. tametro 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 760 mm.). Esta proporción de corriente de oxígeno, se mantenía durante 5 minutos. La pérdida de peso
25. 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 que el gas lo atravesara sin fluidificarlo adecuadamente, el tubo de vidrio
30. se golpeaba ligeramente.

14 MAR.



265745

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. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Inglaterra con fecha 17 de marzo de 1.960 nº 9.564 acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita patente de invención por 20 años en España; "PROCEDIMIENTO DE OBTENCION DE DIOXIDO DE TITANIO" caracterizándose por lo siguiente:
5. 15. 1º.- Procedimiento de obtención de dióxido de titanio, caracterizado por ser este adecuado para su incorporación en esmaltes y barnices vítreos, y por prepararse un precipitado de titanio hidroso, añadiendo una solución acuosa de un sulfato de titanio de una concentración de titanio del orden de 120 á 180 g./litro calculado al estado de TiO_2 , y a una temperatura del orden de 40°C a 70°C a una proporción de agua caliente tal que después de la mezcla completa la concentración de titanio disuelto y sin disolver es del orden de 75 á 95 g./litro calculado al estado de TiO_2 ;
 10. 20. la temperatura de la mezcla se mantiene superior a 70°C. durante la preparación de dicha mezcla y por un período ulterior, suficiente para completar la hidrólisis; una pequeña proporción del precipitado así formado se separa y, una vez prácticamente
 15. 25. separado del ión sulfato, se peptiza tratándola con ácido
 20. 30.



- clorhídrico, para formar una suspensión con un pH de 2, aproximadamente; el dióxido de titanio hidroso peptizado, se mezcla con el resto del precipitado de dióxido de titanio hidroso, y la mezcla, ya libre de ácido sulfúrico libremente acoplado, se somete a la calcinación.
5. 2ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, caracterizado porque la mezcla se somete a la calcinación mientras se halla prácticamente libre de ión sulfato.
- 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª ó
10. 2ª, caracterizado porque después de la hidrólisis, la pequeña proporción del precipitado se separa sin lavar primeramente éste; la pequeña proporción separada, se lava y luego se neutraliza y lava de nuevo para liberarla prácticamente de ión sulfato, y la mezcla del dióxido de titanio hidroso peptizado, y del resto del precipitado, se lava para eliminar el ácido sulfúrico libremente acoplado, o se neutraliza y lava de nuevo para liberarla del ión sulfato prácticamente.
15. 4ª.- Procedimiento, según reivindicación 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque la pequeña proporción de precipitado que se separa para la peptización, es del orden de 5 á 40% del precipitado total.
20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 4ª, caracterizado porque la pequeña proporción separada del precipitado, ya prácticamente libre de ión sulfato, se diluye con agua hasta una concentración del orden de 200 a 700 g. de TiO_2 por litro, y luego se peptiza añadiendo ácido clorhídrico concentrado a la pasta diluida, hasta que esta última tiene un pH de
25. 2, aproximadamente.
- 30.

265745

14 MAR



6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 5ª, caracterizado porque la temperatura de la solución acuosa del sulfato de titanio, al añadirlo al agua caliente, es del orden de 60°C á 65°C.

5. 7ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 6ª, caracterizado porque la solución acuosa de sulfato de titanio se añade al agua caliente durante un período de 5 a 40 minutos.

10. 8.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 7ª, caracterizado porque la solución acuosa de sulfato de titanio tiene una concentración del orden de 140 á 160 g./litro, calculada al estado de TiO_2 .

15. 9ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 8ª, caracterizado porque después de mezclar la solución de sulfato de titanio con el agua caliente, la concentración de titanio disuelto y sin disolver en la mezcla, es del orden de 80 á 85 g./litro calculado al estado de TiO_2 .

20. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1ª á 9ª, caracterizado porque la temperatura de la mezcla se mantiene de 90°C. al punto de ebullición de ésta, durante la confección de la misma y hasta terminar la hidrólisis.

25. 11ª.- Procedimiento de obtención de dióxido de titanio; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de 11 hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 MAR 1961

LAPORTE TITANIUM LIMITED.

J. GONZALEZ Y MODET