

2 ENE 1965

307765



P - 28.107

Case T-640B

MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
PATENTE DE INVENCION
en
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de TITANESSELISCHAFT MbH., entidad alemana, establecida en Leverkusen, República Federal Alemana, por:

"PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR UN GERMEEN DE PRODUCCION DE OXIDO DE TITANIO"

=====

La presente invención se refiere, en general, a la hidrólisis del contenido en titanio de una solución de sulfato, para producir un hidrato de óxido de titanio. Más específicamente, se refiere a un método para preparar un agente de nucleación para gérmenes o siembra de producción, el cual se puede usar en el procedimiento de hidrólisis, para obtener una producción satisfactoria de hidrato a partir de la solución de titanio.

Aunque en las técnicas anteriormente conocidas se han descrito muchos métodos para preparar gérmenes de

307765



producción de diversas clases, la mayoría sufren la desven-
taja de que requieren que el contenido en titanio se neutra-
lice o someta a tratamientos alcalinos, reacidificándolo
después para su uso en el procedimiento de hidrólisis, ta-
5 les procedimientos son complicados y caros y, por tanto, se
emplean con limitaciones económicas en las operaciones co-
merciales.

Por tanto, un objeto de la presente invención es
proporcionar un procedimiento que produce un germen de pro-
10 ducción a partir de una solución de titanio, el cual proce-
dimiento no requiere una etapa de neutralización o alcali-
nización seguida por reacidificación para producir un ger-
men de producción. Otro objeto es proporcionar un procedi-
miento para preparar un germen de producción a partir de
15 una solución de sulfato de titanio que contiene sulfato de
hierro, en el cual se separa fácilmente el contenido en hie-
rro del contenido en titanio. Otro objeto es proporcionar
un procedimiento para preparar un germen de producción de
óxido de titanio de alta calidad, mediante un procedimien-
20 to sencillo y económico que no requiere agentes de alcali-
nización o de acidificación. Estos y otros objetos resul-
tarán evidentes por la siguiente y más completa descrip-
ción de la presente invención.

En términos generales, la presente invención con-
25 sidera un procedimiento para producir un germen de produc-
ción de óxido de titanio, a partir de una solución de sul-
fato de titanio/sulfato ferroso, el cual comprende:

1. Mezclar dicha solución de sulfato de titanio
ferroso con sulfato potásico, para formar y precipitar una
30 composición de sal doble de sulfato de titanio/potasio,

307765



- efectuándose dicha reacción, bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, estando las cantidades de la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso y del sulfato potásico empleados comprendidas entre 0,7 y 3,0 moles de sulfato potásico por cada mol de sulfato de titanio;
- 5
2. Filtrar dicha sal doble;
 3. Lavar dicha sal doble con una solución saturada de K_2SO_4 , para eliminar de dicha sal doble el sulfato ferroso soluble y otras impurezas;
 - 10 4. Hacer una suspensión de la sal doble lavada en un medio acuoso; y
 5. Calentar dicha suspensión, con agitación, a una temperatura comprendida entre 50°C y no más de 95°C, para hidrolizar el contenido en titanio a la forma de hidrato de óxido de titanio.
- 15
- La solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso que se emplea en el procedimiento de la presente invención se puede preparar mediante una variedad de métodos bien conocidos. La fuente de suministro más corriente es la solución obtenida en la digestión de mena, concentrado o escopio de hierro titanífero con ácido sulfúrico concentrado. En tal procedimiento, la mena, concentrado o escoria se hace reaccionar a temperatura elevada con ácido sulfúrico concentrado, para formar una "torta de digestión" que se
- 20
- 25
- disuelve en medios acuosos. El contenido en sulfato de hierro solubilizado presente en la solución de titanio se reduce con chatarra metálica, formando sulfato ferroso, y la solución se clarifica para producir la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso.
- 30
- Preferiblemente, esta solución se mezcla después



307765

con una suspensión acuosa de sulfato potásico, con agitación, para formar la composición de sal doble. Las cantidades de la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso y de sulfato potásico empleadas están comprendidas entre
5 0,7 y 3,0 moles de sulfato potásico por cada mol de sulfato de titanio.

La reacción se debe efectuar a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, y preferiblemente a temperatura ambiente.

10 Preferiblemente, la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso debe contener de 20 a 300 g/litro de titanio, calculado como TiO_2 , y la solución debe tener también, preferiblemente, una relación molar H_2SO_4 comprendida entre 1,0 y 3,0.

15 La cantidad de solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso empleada, respecto al volumen total de líquido presente, es tal que al final de la reacción el TiO_2 esté en cantidad comprendida entre 15 y 200 g/litro de titanio, calculado como TiO_2 .

20 La reacción entre la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso y la suspensión de sulfato potásico tiene lugar rápidamente, y la formación de la sal doble termina en cosa de pocos minutos.

25 El precipitado de sal doble se filtra y lava convenientemente con una solución saturada de K_2SO_4 . El contenido en sulfato ferroso permanece en solución durante las etapas de filtración y lavado, de tal forma que se obtiene un producto de sal doble sustancialmente exenta de hierro.

30 Para preparar un germén de producción a partir

3 0 7 7 6 5



del precipitado de sal doble, se forma una suspensión del precipitado lavado, en un medio acuoso, es decir, agua, ácido sulfúrico débil, o una solución saturada de K_2SO_4 , y se calienta la suspensión, con agitación a una temperatura comprendida entre 50°C y no más de 95°C, con lo cual el contenido en titanio de la sal doble se convierte en un precipitado de hidrato de óxido de titanio. La conversión de la sal doble en un hidrato de óxido de titanio debe tener lugar entre 50°C y 95°C, puesto que el hidrato pierde sus propiedades como germen de producción cuando se calienta por encima de 95°C. A continuación, el hidrato de óxido de titanio formado a una temperatura comprendida entre 50°C y 95°C se filtra y lava con agua, para eliminar la solución K_2SO_4 , si así se desea.

15 Cuando se añade el hidrato de óxido de titanio así formado a la etapa de hidrólisis en la producción de pigmento de TiO_2 actúa como germen de producción excelente, para la recuperación del contenido en titanio de la solución.

20 Con objeto de ilustrar de forma más completa la presente invención, se presentan los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

25 Se digirió una mena de hierro titanífera con ácido sulfúrico concentrado, para formar una "torta de digestión" que se disolvió en ácido débil. Durante la etapa de disolución se añadió chatarra de hierro, con objeto de reducir a sulfato ferroso el contenido en hierro férrico. La solución se clarificó y cristalizó para eliminar la mayor parte del

30



307765

contenido en sulfato ferroso. La solución clarificada y cristalizada tenía la siguiente composición:

5	TiO ₂	174 g/litro
	H ₂ SO ₄	328 g/litro
	Fe	44 g/litro
	H ₂ SO ₄ /TiO ₂ (relación molar)	1,54

10 100 ml de la solución anterior, que contenían 17,4 g de TiO₂, se añadieron con agitación, a temperatura ambiente, durante un periodo de 2 min, a 100 ml de agua que contenían 80 g de K₂SO₄. Inmediatamente se formó un precipitado de sal doble.

15 Después de la adición, se agitó la mezcla durante 15 min a temperatura ambiente, y después se separó el licor del precipitado de sal doble, se filtró y se lavó con 1 litro de agua saturada con K₂SO₄.

20 Con objeto de preparar un germen de producción a partir de la sal doble, se formó a continuación una suspensión del precipitado lavado en 500 ml de agua saturada con K₂SO₄. La suspensión contenía 27,5 g/litro de TiO₂, 18 g/litro de H₂SO₄, con una relación molar H₂SO₄/TiO₂ igual a 0,53.

25 Después se calentó esta suspensión a 85°C, en 10 min, y se mantuvo a 85°C durante 10 min, con objeto de convertir la sal doble en un hidrato de óxido de titanio. De esta forma se hidrolizó el 100% del contenido en titanio. A continuación se separó el licor del hidrato de óxido de titanio formado, y se lavó con 500 ml de agua, para
30 eliminar el contenido en K₂SO₄.

307765



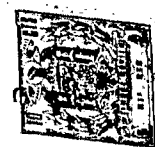
5 Con objeto de mostrar la eficacia del germen de producción producido, se añadieron 15 g del germen de producción preparado anteriormente (calculado tomando como base el TiO_2 calcinado), a temperatura ambiente, a 3 litros
10 de una solución de sulfato de titanio/sulfato de hierro que contenía 522 g de sulfato de titanio, calculado como TiO_2 , y, después de hervir durante 1 hora la solución a la que se habían añadido los gérmenes, se obtuvo durante la hidrólisis una recuperación del 96% del contenido en titanio.

15 Se ha de observar que el germen de producción producido mediante el procedimiento de la presente invención se formó sin usar agentes de alcalinización, y sin emplear temperaturas de ebullición.

Ejemplos 2 a 7

20 Usando el mismo método descrito en el Ejemplo 1, se realizó una serie de experiencias en las que se hicieron variar las cantidades de agua y K_2SO_4 , y se emplearon diferentes soluciones de sulfato de titanio/sulfato ferroso. Los detalles de operación de estas experiencias se registran en la tabla siguiente, junto con los datos del ejemplo 1. En todos los casos, la sal doble producida tenía una
25 composición similar a la descrita en el Ejemplo 1, y se obtuvieron buenos gérmenes de producción a partir de todas estas sales dobles, cuando se trataron según el método descrito en el Ejemplo 1.

307765

TABLA

Composición de la solución de titanio usada	Ejemplo número							
	1	2	3	4	5	6	7	8
TiO ₂ g/litro	174	181	181	181	50	242	184	184
H ₂ SO ₄ g/litro	328	362	362	362	100	487	368	356
Fe, g/litro	44	47	47	47	13	65	39	50
H ₂ SO ₄ /TiO ₂ (re- lación molar)	1,54	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,63	1,58
Cantidad de la solución de tita- nio usada, ml	100	100	100	100	340	70	100	100
Cantidad de agua usada, ml	100	500	1000	50	100	130	Nada	Nada
Cantidad de K ₂ SO ₄ en el agua, g	80	75	75	70	100	80	40	33,4
K ₂ SO ₄ /TiO ₂ (re- lación molar)	2,11	1,90	1,90	1,77	2,69	2,17	1,0	0,83
Tiempo de adición min	2	1	1	1	1	1	1	1
Tiempo de mez- clado, min	15	60	60	60	60	15	60	60
Cantidad de K ₂ SO ₄ saturado								
Agua de lava- do usada, ml	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³	10 ³
Rendimiento de titanio en la sal doble								
%	87	85	87	95	88	86	92	86

3 0 7 7 6 5



Por la descripción anterior, y por los ejemplos presentados, se ha mostrado claramente que se puede formar fácil y directamente una composición de sal doble de sulfato de titanio/sulfato potásico, haciendo reaccionar una solución de sulfato de titanio con sulfato potásico. Esta composición de sal doble se puede usar directamente para formar un hidrato de óxido de titanio, por calentamiento a 50-95°C. El hidrato de óxido de titanio se forma fácilmente, sin ebullición, y el rendimiento en hidrato de óxido de titanio es sustancialmente igual al 100%. Este hidrato de óxido de titanio es particularmente útil como germen de producción, en la hidrólisis de una solución de sulfato de titanio. Se ha de observar que este hidrato de óxido de titanio concreto es útil como germen de producción, y es nuevo, puesto que se formó sin usar agentes de alcalinización y sin ebullición.

Aunque la presente invención se ha descrito e ilustrado mediante los ejemplos mostrados, no se pretende limitarse estrictamente a éstos, y se pueden hacer otras variaciones y modificaciones dentro del ámbito de las reivindicaciones adjuntas.

La presente solicitud, que corresponde a la presentada en Estados Unidos de América el 3 de enero de 1964 bajo el nº 335.670 y el 28 de Octubre de 1.964, bajo el nº 407.235, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad industrial.

30

N O T A



Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Procedimiento para producir un germen de producción de óxido de titanio a partir de una solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso, caracterizado por el hecho de que la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso se mezcla con sulfato potásico, para formar un precipitado de una composición de sal doble de sulfato de titanio/potasio, filtrando y lavando la sal doble con una solución saturada de K_2SO_4 , para eliminar de la sal doble el sulfato ferroso soluble, después de lo cual se forma una suspensión de la sal doble lavada en un medio acuoso, y se calienta y agita a una temperatura comprendida entre 50°C y 95°C, para hidrolizar el contenido en titanio a la forma de hidrato de óxido de titanio.

10

15

 2.- Procedimiento según el punto 1, caracterizado por el hecho de que la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso se mezcla con una suspensión acuosa de sulfato potásico.

20

 3.- Procedimiento según el punto 1 ó 2, caracterizado por el hecho de que la mezcla de la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso y el sulfato potásico se hacen reaccionar, bajo agitación, a una temperatura comprendida entre 10°C y 50°C, preferiblemente a temperatura ambiente.

25

 4.- Procedimiento según los puntos 1 a 3, caracterizado por el hecho de que las cantidades empleadas de la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso y de sul-

30

307765



fato potásico estan comprendidas entre 0,7 y 3,0 moles de sulfato potásico por cada mol de sulfato de titanio.

5 5.- Procedimiento según los puntos 1 a 4, caracterizado por el hecho de que la solución empleada de sulfato de titanio/sulfato ferroso tiene una concentración de titanio comprendida entre 20 y 300 g/litro de titanio, calculado como TiO_2 .

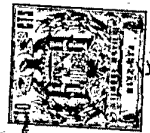
10 6.- Procedimiento según los puntos 1 a 5, caracterizado por el hecho de que la solución empleada de sulfato de titanio/sulfato ferroso tiene una relación molar H_2SO_4/TiO_2 comprendida entre 1,0 y 3,0.

15 7.- Procedimiento según los puntos 1 a 6, caracterizado por el hecho de que la cantidad empleada de la solución de sulfato de titanio/sulfato ferroso, en relación al volumen total de líquido presente al final de la reacción, es tal que el contenido en titanio está comprendido entre 15 y 200 g/litro de titanio, calculado como TiO_2 .

20 8.- Procedimiento según los puntos 1 a 7, caracterizado por el hecho de que la hidrólisis del contenido en titanio se efectúa a una temperatura comprendida entre 75°C y 90°C.

9.- Procedimiento para producir un germen de producción de óxido de titanio.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.



307765

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

Madrid,

P. A.

7-2 ENE 1935

Arce

BPD/.

Arce