

367006

SECCION TECNICA
REGISTRACION I.P.C.
CLASE C-01
SUBCLASE G

P.- 41.001

Case T-702

9 MAY. 1969

Memoria descriptiva



para solicitar Patente de Invención en España por 20 años

a nombre de TITANGESSELLSCHAFT MBH

entidad / ~~nacionalidad~~ alemana

con domicilio en Leverkusen 1, República Federal Alemana

por: "PROCEDIMIENTO PARA LA DISGREGACION CONTINUA DE MINERALES DE TITANIO" (Clase Internacional C 01g)

9.4.1969



5 El invento concierne a un procedimiento para la disgregación continua sin presión de minerales de titanio, especialmente de ilmenita, con ácido clorhídrico concentrado a temperaturas elevadas en isocorriente.

10 Ya es conocido disgregar minerales que contienen titanio con un ácido clorhídrico de concentración superior al 32% a temperaturas más altas que 70°C, preferiblemente mayores de 90°C. Con el fin de reprimir la hidrólisis que ya aparece bajo estas condiciones, del tetracloruro de titanio, o de evitarla totalmente, la disgregación se realiza, de acuerdo con la memoria de patente alemana número 1.083.244, en presencia de pentóxido de fósforo, ácido fosfórico o sus sales. Este

15 procedimiento experimenta una mejora realizando la disgregación, tal como se describe en la memoria de patente alemana número 1.216.271, en primer lugar solo con una cantidad parcial del ácido clorhídrico necesario, y añadiendo la cantidad restante en estado frío a medida que se libera el calor de reacción. De esta manera se debe evitar que la temperatura de la masa de reacción se eleve a un valor indeseablemente alto. Además, es posible, de acuerdo con la DAS número 1.216.272, realizar la disgregación de forma continua bajo las condiciones citadas, conduciendo el ácido clorhídrico a

20 través de un lecho de mineral dispuesto en estado poco coherente o suelto. Finalmente, es conocida a partir de la solicitud austriaca 1.365/66 la manera en que este procedimiento continuo puede realizarse todavía más ventajosamente empleando fuera del recipiente de reacción

25

30



ácido clorhídrico previamente calentado, estableciéndose, por variación de la velocidad de circulación y eventualmente por adición dosificada de ácido frío, la temperatura de disgregación deseada.

5 Es común a todos los procedimientos citados el hecho de que la disgregación debe realizarse en reactores resistentes a la presión. Ya por esta razón parecen menos apropiados estos procedimientos para una disgregación rentable a gran escala. Sin embargo, estos
10 tampoco son satisfactorios por otras razones.

En los métodos de disgregación discontinuos de los citados, el control de temperatura con grandes cargas es difícil a causa de la reacción fuertemente exotérmica. Calentamientos excesivos locales, que conducen a una hidrólisis incontrolable, pueden ser evitados
15 solamente con un considerable gasto.

El principio de isocorriente aplicado en el procedimiento continuo protegido tiene la desventaja fundamental de que la ganga y las partículas de dióxido de titanio hidrolizado solamente pueden ser eliminadas desde el reactor bajo condiciones tales que se extraen
20 conjuntamente también porciones considerables del mineral que todavía ha de ser disgregado. Condiciones que evitan la extracción de mineral no disgregado, conducen por el contrario a un enriquecimiento de ganga y de dióxido de titanio hidrolizado en el recipiente de reacción. La eliminación de las partículas de TiO_2 , cuya formación no se puede reprimir totalmente en la mayor parte de los casos, es sin embargo indispensablemente necesaria ya que pueden actuar como núcleos de
25
30



siembra para una hidrólisis más amplia.

Se ha encontrado ahora un procedimiento para la disgregación continua de minerales de titanio con ácido clorhídrico concentrado, en el que las des-
5 ventajas citadas se evitan realizando la disgregación a la presión normal en un sistema atravesado de manera continua a base de un número cualquiera de celdas o cubas conectadas una detrás de otra con alta intensidad de mezclado, bajo conducción en isocorriente de los parti-
10 cipantes de la reacción a temperaturas que suben desde 65 a 105°C, calentando a 25-60°C la mezcla preparada a partir de mineral y ácido clorhídrico, introduciéndola continuamente en la primera celda o cuba, y haciéndola reaccionar allí parcialmente. De esta manera, la tem-
15 peratura se eleva por el calor de reacción que se libera. La suspensión obtenida es retirada continuamente desde la primera celda y es conducida a la siguiente, donde sigue desarrollándose la reacción de disgregación a una temperatura, más elevada en comparación con la de la cel-
20 da precedente, que se establece. Con la suspensión extraída de nuevo se sigue procediendo de la misma manera, de manera que la disgregación continúa en las siguientes celdas a temperaturas que se elevan como máximo hasta 105°C, y es llevada a finalización, después de lo cual
25 la solución de disgregación obtenida es extraída continuamente desde la última celda juntamente con la porción de material sólido que ha quedado.

El sistema utilizado para la disgregación consiste preferiblemente en una batería en cascada de
30 recipientes de agitación con un número cualquiera deseado,



especialmente 2 a 4, de reactores conectados uno detrás de otro.

5 En el método de trabajo de acuerdo con el invento es, por lo tanto posible, proceder sin presión, ya que el ácido clorhídrico concentrado necesario para la disgregación, y mezclado con el mineral, es mezclado en el primer reactor inmediatamente con una mayor cantidad de suspensión, en la que ya ha tenido lugar la reacción, en la que por lo tanto una parte del mineral ya está disgregado. En esta solución de disgregación 10 una porción esencial del ácido libre ya está combinado en forma de los cloruros con los componentes del mineral, y con ello está consumida. La presión de vapor de la suspensión permanece con ello en todo el sistema inferior a 760 mm de Hg. Por lo tanto, es totalmente suficiente que los reactores estén provistos solamente con una cubierta, que permita una ventilación del recipiente. 15

20 No aparecen pérdidas de ácido clorhídrico bajo estas condiciones. El hecho de que en cada uno de los reactores solo tiene lugar una parte de la disgregación tiene además la ventaja de que en cada reactor también se libera solamente la cantidad correspondiente del calor de reacción, que es absorbido por todo el volumen de suspensión en este reactor. De esta manera se evitan elevaciones de temperaturas fuertes y que aparecen súbitamente, lo cual, en comparación con los procedimientos conocidos, hace posible un control de la temperatura esencialmente simplificado y bien regulable o gobernable. 25 30

9.4.1969



9 MAY 1969

Una característica adicional del procedimiento es la segura eliminación de la ganga y de las partículas de dióxido de titanio eventualmente formadas. La isocorriente y la alta intensidad de mezclado aseguran que no se enriquezca en los reactores ningún tipo de sustancias sólidas, sino que éstas sean extraídas siempre totalmente.

Entre las ventajas del procedimiento se han de contar además los pequeños costos de energía. Además de la energía de agitación, no se necesita aportar al sistema ninguna otra energía, una vez áquel está en funcionamiento. La mezcla preparada a partir de mineral y ácido clorhídrico puede ser previamente calentada aprovechando la energía térmica de la solución de disgregación caliente que abandona el último reactor. Esta es conducida al primer reactor con una temperatura de como máximo 60°C, reacciona allí parcialmente y calienta, a causa de la reacción exotérmica, los participantes en la reacción aportados continuamente en forma de suspensión de mineral previamente calentada. En el siguiente recipiente de reacción continúa la reacción, con lo cual se establece también una temperatura más elevada que en el precedente. De esta manera, la temperatura de disgregación aumenta desde un reactor al otro, sin que se aporte calor desde el exterior. Las temperaturas de disgregación que se establecen en los diversos reactores son gobernados solamente por la temperatura de la suspensión de mineral de nueva aportación y por la velocidad de circulación.

Para evitar hidrólisis indeseable y con

9 MAR 1969

ello pérdidas de rendimiento, el tiempo de permanencia en los diversos reactores de disgregación debe ser mantenido lo más bajo posible. Al aumentar la temperatura y con ello al aumentar la velocidad de disgregación aumenta, según es conocido, también la tendencia a hidrolizarse del tetracloruro de titanio formado en primer lugar. De acuerdo con el procedimiento del invento el tiempo de permanencia global medio en los reactores de disgregación, hasta la total disgregación, es como máximo de 4 horas, preferiblemente de 1 hora. Durante este tiempo, tampoco aparece a las altas temperaturas reinantes ninguna precipitación hidrolítica digna de mención.

Calentamientos excesivos locales, que conducirían a una hidrólisis incontrolable, pueden ser evitados por una agitación intensa. Un mezclado a fondo lo más intenso posible de la suspensión en los reactores individuales es también indispensable por el hecho de que con ello no solo se evita un enriquecimiento de las partículas de material sólido, sino que además de una elevación de la velocidad de disgregación también se alcanza un espectro uniforme de tiempos de permanencia de la suspensión en los diversos reactores. En efecto, se debe impedir también que porciones de la suspensión, a causa de la citada tendencia a la hidrólisis, permanezcan en los reactores durante un tiempo más largo que el indispensable necesario.

El ácido clorhídrico utilizado para disgregación debe ser al menos de 35%, y preferiblemente superior al 36%. Con concentraciones más bajas ya aparece, bajo las restantes condiciones del invento, una intensa



hidrólisis. La cantidad de ácido clorhídrico necesaria se ajusta a la composición del mineral. Referido a la formación de $TiCl_4$, es posible en general disgregar tanto con un exceso como también con un deficit de ácido clorhídrico, facilitando un exceso el tratamiento ulterior de la solución.

En calidad de minerales, que pueden ser disgregados de acuerdo con el procedimiento del invento es preferiblemente apropiada la ilmenita.

El procedimiento y una forma de realización posible deben ser descritos con más detalle con ayuda de la figura 1. Esta figura representa una batería en cascada de recipientes de agitación de tres etapas para la disgregación continua de acuerdo con el invento. A partir del recipiente de reserva (1), el mienral es alimentado continuamente al mezclador (3). Simultáneamente, a partir del recipiente de reserva (2) ácido clorhídrico concentrado en la proporción necesaria para la disgregación es conducido también al mezclador (3). La suspensión preparada en este mezclador pasa a través de un intercambiador de calor (4), donde es llevada a la temperatura de como máximo aproximadamente $60^{\circ}C$, necesaria para la entrada en el primer reactor de disgregación. El intercambiador de calor es calentado eléctricamente o con vapor de agua, o con agua caliente. En lugar de agua caliente puede servir sin embargo en calidad de agente de caldeo también la solución de disgregación que sale del último reactor de disgregación (8). A partir del intercambiador de calor, la suspensión obtenida es transferida al reactor (6) provisto con

9 MAY



un dispositivo agitador (5). Allí se disuelve aproximadamente 50 a 60% del mineral suspendido. Mediante el calor de reacción que se libera allí la temperatura de la suspensión se eleva a 70-85°C. Esta suspensión fluye, a través de un rebosadero dentro del reactor (7) también equipado con agitador (5), donde mediante la reacción que continúa adicionalmente se alcanza una temperatura de 80 a 100°C y un grado de disgregación de 60 a 90%. En el tercer reactor (8) esta suspensión que rebosa desde el reactor (7) es acabada de disgregar. La temperatura alcanzada debe ser como máximo de 105°C. De esta manera se ha disuelto aproximadamente 97% del mineral presente originalmente en la suspensión. La solución de disgregación obtenida sale continuamente desde el reactor (8). Esta puede ser tratada ulteriormente de forma inmediata, o también puede ser cargada previamente, para aprovechar su energía térmica, total o parcialmente a través del intercambiador de calor (4). Con ella se extrae desde la instalación de disgregación la totalidad de la ganga insoluble y de los núcleos de hidrato de TiO_2 que han resultado por hidrólisis, que con ello no pueden enriquecerse. Estas porciones no disueltas o precipitadas de nuevo son eliminadas desde la solución de manera conocida mediante hidrociclones, filtros, etc, hasta que la solución es reducida y enfriada, de manera también conocida, con el fin de liberarla, por cristalización del $FeCl_2 \cdot 4H_2O$, de la cantidad principal del hierro. A continuación, la solución obtenida es sometida a hidrólisis para la obtención de pigmentos de TiO_2 .

9.4.1969



Para explicar con más detalle el procedimiento sirve el siguiente ejemplo:

5 Ejemplo: La disgregación se realizó en un dispositivo de acuerdo con la figura 1. Como intercambiador de calor (4) sirvió un calentador de circulación eléctrico a base de vidrio con una barra de caldeo a base de cuarzo. Los recipientes de disgregación (6), (7) y (8) tenían cada uno una capacidad de 10 litros; cada uno estaba provisto con un agitador y con una envolvente de caldeo, y además estaba bien aislado térmicamente.

10 Mediante una bomba dosificadora, el mezclador (3) fue cargado, a partir del recipiente de reserva (2), con ácido clorhídrico al 38%, y a través de un tornillo sin fin dosificador, a partir del recipiente de reserva (1), con ilmenita que tenía la composición 45,0% de TiO_2 , 33,8% de FeO , 12,3% de Fe_2O_3 y 5,5% de MgO . La cantidad añadida por hora era de 30 litros de ácido clorhídrico y 9,0 kg de ilmenita. A partir del mezclador, la suspensión allí preparada, que contenía 126 g de TiO_2 /litro en forma de mineral, fue conducida a través del intercambiador de calor, y fue llevada hasta una temperatura de aproximadamente 40°C. Desde allí, la solución pasó por los recipientes de disgregación (6), (7) y (8), y los acupó en la sucesión citada. La velocidad de paso se eligió de tal manera que después de aproximadamente una hora habían estado ocupados los tres reactores, y que por el rebosadero del último salió de nuevo la suspensión de ilmenita. Al continuar



5 adicionalmente la circulación de la suspensión se puso
en funcionamiento entonces el caldeo con envolvente
hasta que en el primer reactor (6) se había alcanzado
una temperatura de 75°C. En este momento, se pudo hacer
cesar la calefacción, ya que esta ya no era necesaria
a causa de la reacción que se había iniciado y del calor
que resultaba de esta manera. La ulterior regulación
de la temperatura en el primer reactor se realizó
mediante la temperatura de la suspensión de nueva aportación
10 introducida.

Además de esto, el calentador de circulación era gobernado mediante un termómetro de contacto
en el reactor (6) y un relevador, que conectaba la aportación de corriente siempre que la temperatura en este
reactor bajaba de 75°C. Generalmente, para mantener
15 esta temperatura era suficiente que la suspensión en el
calentador de circulación fuese calentada a 30-40°C.

Después de aproximadamente 3 horas se había establecido en los tres reactores un equilibrio en
lo que se refiere a la temperatura y al grado de disgregación,
20 que se conservó para el resto de la duración del funcionamiento continuo. En el primer reactor la
temperatura era de 75°C y la cantidad de TiO_2 que había
pasado a solución era de 68 g/litro, lo cual correspondía a un grado de disgregación de 54%. En el segundo
reactor la temperatura había subido hasta 92°C y la
25 cantidad de TiO_2 que había pasado a solución era de 110
g/litro, correspondiente a un grado de disgregación de
87%. En el tercer reactor, finalmente, se habían disuelto,
30 a 96°C. 122 g de TiO_2 /litro, lo cual equivalía a un

9 MAY



rendimiento de disgregación de 97%. Esta solución fue retirada continuamente y fue tratada ulteriormente de manera conocida para la obtención de pigmento de TiO_2 .

5 Esta solicitud que corresponde a la presentada en República Federal Alemana, el 11 de Mayo de 1968, bajo el número P 17 67 449.6, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15

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:

20

1.- Procedimiento para la disgregación continua de minerales de titanio con ácido clorhídrico de concentración superior al 35%, caracterizado porque la disgregación se realiza a presión normal en un sistema atravesado de forma continua a base de un número cualquiera deseado de celdas o cubas conectadas una detrás de otra, con alta intensidad de mezclado y con introducción en isocorriente de los participantes en la reacción, a temperaturas que suben de 65 a 105°C, porque se calienta a 25-60°C la mezcla preparada a partir de mineral y de ácido clorhídrico, se introduce

30

9.4.1969

9 MA



5 continuamente en la primera celda, y allí se la ha
reaccionar parcialmente, con lo que la temperatura se
eleva mediante el calor de reacción que se libera, y
porque la suspensión obtenida es retirada continuamente
10 desde la primera celda y es transferida a la siguiente,
con lo que sigue desarrollándose la reacción de disgre-
gación a una temperatura más elevada, en comparación
con la de la celda precedente, que se establece, y porque
se sigue procediendo de la misma manera con la suspensión
15 retirada de nuevo, y se continúa la disgregación en las
siguientes celdas a temperaturas que se elevan hasta
como máximo 105°C, y se termina la disgregación, después
de lo cual la solución de disgregación obtenida es ex-
traída desde la última celda continuamente junto con la
porción de material sólido remanente.

2.- Procedimiento según la reivindicación
1, caracterizado porque el sistema utilizado para la
disgregación consta de una batería en cascada de reci-
20 pientes de agitación con un número cualquiera deseado,
preferiblemente 2 a 4, de reactores conectados uno
detrás de otro.

3.- Procedimiento según las reivindicaciones
1 y 2, caracterizado porque la energía térmica de la so-
lución de disgregación que abandona el último reactor
25 es aprovechada para calentar previamente la mezcla de
mineral y ácido clorhídrico.

4.- Procedimiento según las reivindicaciones
1 a 3, caracterizado porque la solución de disgregación
es liberada de manera conocida de la porción principal
30 del hierro, y es sometida a continuación a hidrólisis

9 MAY



para la obtención de pigmentos de TiO_2 .

5.- Procedimiento para la disgregación
continua de minerales de titanio.

5 Tal y como se ha descrito en la memoria
que antecede, representado en el dibujo y para los fines
que se han especificado.

La presente memoria consta de catorce hojas
escritas a máquina por una sola cara.

9 MAY. 1969

Madrid,

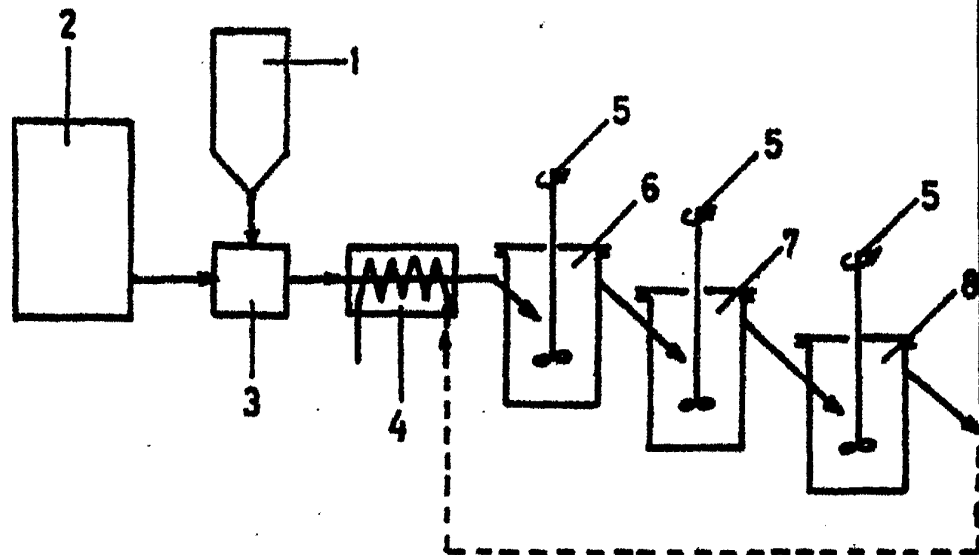
P.A.

Alberto de Elizaburu
For Poder.

9.4.1969

SAP%

961001
9 MAY 1960
10 2 10 113
10 2 10 113
10 2 10 113



Alberto de Elzaburu
Por Poder