

382856

6 FEB



P.- 45.352

Case F.1156

MEMORIA DESCRIPTIVA

SECCION TECNICA	
GRANICACION I.P.C.	
CLASE	01 09
SUBCLASE	G C

para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA

por VEINTE años

A nombre de MONTECATINI EDISON S.p.A. Y THE NEW JERSEY
ZINC COMPANY

entidad italiana y norteamericana, respectivamente.

con domicilio en Foro Buonaparte 31, Milán, Italia y
160 Front Street, Nueva York, N.Y.,
Estados Unidos de América, respecti-
vamente.

por: "UN PROCEDIMIENTO PARA PRODUCIR DIOXIDO DE TITANIO
CON CALIDAD DE PIGMENTO"
(Clase Internacional 01g 01j)

5-2-73

- 1 -

382856

19 AGO



5 El presente invento se refiere a un procedimiento y a un reactor mejorados para producir dióxido de titanio en la forma de partículas finamente divididas, haciendo reaccionar en fase gaseosa un halogenuro de titanio con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno. Más particularmente, el presente invento se refiere a un reactor radial mejorado y a un procedimiento para producir dióxido de titanio con calidad de pigmento, haciendo reaccionar, en una fase gaseosa, tetracloruro de titanio con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno. Tal como es sabido, un reactor radial es un reactor sustancialmente cilíndrico en el que se introducen al menos dos corrientes gaseosas diferentes, siendo una corriente predominantemente axial y siendo la otra corriente predominantemente radial.

15 Es bien sabido que en la producción de TiO_2 por reacción en fase gaseosa de $TiCl_4$ con oxígeno de acuerdo con la siguiente reacción: $TiCl_4 + O_2 \rightarrow TiO_2 + 2Cl_2$, es posible identificar varias etapas de transformación: formación de núcleos sólidos de TiO_2 dentro de la fase gaseosa (etapa de formación de núcleos): hacer crecer estos núcleos a agregados macroscópicos cristalinos por reacción heterogénea de los reactivos sobre la superficie de los agregados propiamente dichos; y aglomeración por colisión de tipo anelástico entre dos o más cristales, formando de este modo partículas de mayores dimensiones.

20 Además, es bien sabido que algunas de las características del pigmento tales como por ejemplo, el diámetro medio y la distribución de tamaños de partícu-

382856

19 AGO



5 las, dependen de que la etapa de formación de núcleos -
prevalezca o no con relación a las etapas de crecimien-
to. Si prevalece la formación de núcleos, se obtendrá -
un mayor número de partículas de pequeño diámetro (por
ejemplo menores de 0,1 micras); cuando las etapas de -
crocimiento prevalecen sobre la etapa de formación de -
núcleos, se obtendrá un menor número de partículas, -
siendo dichas partículas de dimensiones relativamente -
grandes. Para poseer buenas características como pigmen-
10 to, las partículas de dióxido de titanio deben tener un
diámetro medio no menor de 0,18 micras. Por lo tanto, -
usualmente se trabaja de tal modo que las etapas de cre-
cimiento prevalezcan sobre la etapa de formación de nú-
cleos.

15 Para lograr este fin son conocidos varios ti-
pos de procedimientos y de reacciones. Por ejemplo, se
puede llevar a cabo el mezclado de las corrientes prin-
cipales de $TiCl_4$ y de O_2 en la presencia de gérmenes de
 TiO_2 obtenidos haciendo reaccionar una corriente auxi-
20 liar de $TiCl_4$ con vapor de agua o con una mezcla de hi-
drógeno-oxígeno. Para producir tales gérmenes, es posi-
ble utilizar, en lugar de $TiCl_4$, diferentes halogenuros
metálicos, tales como por ejemplo $AlCl_3$, $SiCl_4$, $ZrCl_4$ ó
 $ZnCl_2$. Estos halogenuros son transformados, igual que -
25 el $TiCl_4$, en óxidos blancos. Sin embargo, en estos pro-
cedimientos, el cloro es degradado por el agua para for-
mar HCl , y tienen lugar fenómenos de corrosión. También,
se pueden recircular partículas sólidas hacia la zona -
de mezclado de reactivos, dejando disponible dicha re-
30 circulación gérmenes de TiO_2 que crecen, formando partí-

12.8.70

382856

19 AGO. 1970



culas de mayores dimensiones.

Se han descrito recientemente reactores radiales que trabajan con elevada velocidad de alimentación, con lo que se intenta alcanzar las metas antedichas. -

5 Esta clase de reactor está mostrada esquemáticamente en la figura 1. En este reactor radial, esquematizado en una vista en sección tomada a lo largo del eje longitudinal, la corriente precalentada de $TiCl_4$ es alimentada a través de la ranura anular 1. Las paredes 2 y 3 de la ranura 1 forman un ángulo alfa, que oscila usualmente -

10 entre 0 y 45° , con la perpendicular trazada al eje del reactor. El gas oxidante precalentado y arremolinado (los dispositivos de precalentamiento y de arremolinamiento no están mostrados en la figura 1 por razones de

15 simplicidad) es alimentado por la parte superior a través del conducto 4. Aguas abajo de la ranura 1, el reactor se ensancha para formar el conducto troncocónico 5 que es a la vez una zona de mezclado y de reacción entre $TiCl_4$ y O_2 . La pared inclinada 6, que establece los

20 límites de la zona troncocónica 5 forma un ángulo beta (que oscila usualmente entre 1 y 45°) con el eje del reactor y se une aguas abajo con la pared cilíndrica 7. - Se cree generalmente que dicha pared inclinada es útil tanto para separar las corrientes gaseosas y de partículas sólidas desde las paredes del reactor, impidiendo -

25 o reduciendo marcadamente de este modo la formación de depósitos de dióxido de titanio sobre las paredes como para mantener la llama y estabilizar la reacción así como hacer que los gases calientes junto con pequeñas partículas del producto sean recirculados hacia la zona de

30



la ranura.

Sin embargo, la utilización del aparato mos-
trado en la figura 1 posee varias desventajas principa-
les. Por ejemplo, para aumentar las dimensiones del pro-
5 ducto, se necesita aumentar el tiempo de mezclado de -
los reactivos (que usualmente oscila entre 1 y 100 mili-
segundos) y por lo tanto, cuando se mantiene constante
el caudal, se necesita construir un reactor que tenga
un gran diámetro y baja velocidad de reactivos. Dicho
10 reactor presenta muchas desventajas tales como, por -
ejemplo, la obstrucción del reactor propiamente dicho,
la contaminación del producto final por incrustaciones
de TiO_2 , la obtención de un producto constituido por -
partículas que son demasiado grandes y de tamaño hetero-
15 géneo, y grandes pérdidas de calor por dispersión en -
el caso de reactores enfriados. Con un aparato de la -
misma clase, pero de menores dimensiones, se ha de tra-
bajar con un tiempo de mezclado muy corto, obteniéndose
de este modo un producto demasiado pequeño. Además, la
20 recirculación de los productos (ilustrada por pequeñas
flechas en la figura 1) no produce suficiente formación
de gérmenes dado que como ésta está limitada a una pe-
queña zona aguas abajo de la ranura 1, comprende princi-
palmente productos no completamente reaccionados y tie-
25 ne lugar a temperaturas bastante bajas, próximas a la -
temperatura de mezclado. Aguas arriba de la ranura 1, -
no hay ninguna clase de recirculación, tal como se indi-
ca con claridad en la figura 1.

30 Por lo tanto, uno de los objetos del presen-
te invento es proporcionar un reactor y un procedimien-

382856

19 AGO 1970



to que no tengan las desventajas arriba mencionadas.

Además, es un objeto del presente invento proporcionar un reactor y un procedimiento con los que se haga posible la obtención de dióxido de titanio dotado de excelentes características como pigmento, evitando la necesidad de alimentar a la zona de mezclado ninguna de las sustancias formadoras de núcleos conocidas.

Otro objeto del presente invento es crear un reactor y un procedimiento en los que las etapas de crecimiento de partículas de TiO_2 prevalezcan sobre la etapa de formación de núcleos mediante una recirculación eficaz de productos que contienen titanio sólido, aguas arriba de la zona de mezclado de reactivos.

Estos objetos, y todavía otros más, se logran por el presente invento que comprende, de acuerdo con uno de sus aspectos principales un reactor radial mejorado que provoca una gran recirculación de productos sólidos obtenidos aguas abajo de la zona de alimentación de $TiCl_4$ y, al mismo tiempo, un arrastre de $TiCl_4$ a una zona rica en oxígeno a alta temperatura, aguas arriba de la zona de alimentación de $TiCl_4$. En la zona rica en oxígeno a alta temperatura, el crecimiento de los productos sólidos recirculados es favorecido grandemente mientras que la formación de núcleos no es activada, lográndose de este modo la formación de un menor número de partículas de TiO_2 que tengan mayores dimensiones. Dicho reactor para producir dióxido de titanio por reacción en fase gaseosa de $TiCl_4$ con oxígeno o con un gas que contiene oxígeno (citado a continuación simplemente como "gas oxidante") comprende una cámara de reacción axial-



5 mente abierta, sustancialmente cilíndrica y alargada, -
medios para comunicar a dicho gas oxidante precalentado
un movimiento turbulento, medios para introducir dicho
gas oxidante arremolinado o turbulento y dicho tetracloro
10 ruro de titanio en la parte superior de dicha cámara -
de reacción, incluyendo los medios de introducción un
conducto para el gas oxidante y una ranura anular para
introducir radialmente el tetracloruro de titanio. El -
reactor está caracterizado (a) porque el conducto para
15 la alimentación en el extremo superior de la cámara de
reacción diverge en la dirección de la corriente del -
gas oxidante, siendo preferiblemente tronco-cónico dicho
conducto divergente, formando dicho conducto tronco-có-
nico un ángulo de 5 hasta 30° con el eje de reactor y -
20 teniendo una proyección sobre este eje de 0,5 a 10 ve-
ces el diámetro D de la cámara de reacción cilíndrica;
b) porque la ranura anular para introducir radialmente
TiCl₄ está situada aguas abajo de dicho conducto tron-
co-cónico divergente, siendo su diámetro igual al de la
25 cámara de reacción, oscilando su altura entre 1/10 y -
1/100 del diámetro D de la cámara de reacción, estando
inclinadas sus paredes internas de 0 a 45° con respecto
a la perpendicular del eje del reactor; c) porque la cá-
mara de reacción cilíndrica que se une aguas arriba con
30 la ranura circular tiene una longitud de 5 a 20 veces -
su diámetro D.

En este reactor, de acuerdo con el presente -
invento, entre la ranura anular, que está siempre situa-
da aguas abajo del conducto divergente, y el conducto -
35 divergente propiamente dicho, puede existir, si se desea,

382856



un conducto cilíndrico de diámetro D , que tiene una longitud de hasta 4 veces el diámetro D .

5 Las figuras 2 y 3 muestran esquemáticamente - una vista en sección longitudinal de dos formas de reactor que llevan a la práctica el presente invento. Refiriéndose ahora con detalle a la figura 2, el reactor -
10 comprende (desde arriba hacia abajo, es decir en la misma dirección en la que circula el gas oxidante): un conducto cilíndrico 1 a través del cual circula el gas oxidante precalentado y arremolinado (los dispositivos de precalentamiento y de arremolinamiento no están indicados por razones de simplicidad); el conducto cilíndrico 1 tiene un diámetro interno d); un conducto tronco-cónico 2, que diverge en la dirección de circulación del -
15 gas oxidante.

El ángulo de divergencia del conducto tronco-cónico 2 es designado como ángulo β y puede variar entre 5° y 30° . La proyección del conducto tronco-cónico - sobre el eje (longitud axial) puede variar entre 0,5 y
20 10 veces el diámetro D de la cámara de reacción cilíndrica 6. Una ranura anular 3, a través de la cual es - alimentado el $TiCl_4$ precalentado, está situada sobre la circunferencia de la pared cilíndrica. La ranura tiene una altura entre aproximadamente $1/10$ y $1/100$ del diámetro D de la cámara de reacción cilíndrica. Las paredes
25 internas 4 y 5 de la ranura 3 forman un ángulo α con - la perpendicular del eje del reactor, Dicho ángulo puede variar entre aproximadamente 0° y 45° y es medido en sentido contrario al de las agujas del reloj con respecto
30 a la perpendicular a las paredes internas. La cámara de



reacción cilíndrica 6 tiene una longitud que varía entre 5 y 20 veces su diámetro D.

Refiriéndose ahora con detalle a la figura 3, los símbolos 1, 2, 3, 4, 5, 6, α y β indican los mismos elementos estructurales del reactor de la figura 2. El reactor mostrado en la figura 3 es diferente del reactor de la figura 2, debido a la presencia del conducto cilíndrico 7 situado aguas abajo del conducto troncocónico 2 y aguas arriba de la ranura 3. Dicho conducto cilíndrico 7 tiene un diámetro D igual al de la cámara de reacción cilíndrica 6 y puede tener una altura hasta de 4 veces su diámetro D. Desde un punto de vista analítico se puede decir que el reactor mostrado en la figura 2 es un caso especial del reactor mostrado en la figura 3, en que la altura del conducto cilíndrico 7 es igual a cero. Tanto en la figura 2 como en la figura 3, el significado de las pequeñas flechas es el mismo que en la figura 1; es decir ayudan a explicar o aclarar la circulación de productos sólidos. Los reactores de acuerdo con el invento son construídos con aleaciones resistentes a altas temperaturas y a la corrosión. Por ejemplo, se pueden utilizar aceros inoxidables 16-25-6 (Cr-Ni-Mo), aleaciones de acero que contienen cobalto, tales como aleaciones de Haynes, aleaciones de acero al níquel tales como Nimonic, Inconel y Hastelloy. Aunque no se muestra, tal como es bien sabido las paredes de dichos reactores (tanto en la zona de combustión como en la de reacción) son enfriadas, por ejemplo con agua bajo presión o con aceites diatérmicos, para mantener las paredes a temperaturas que oscilan entre 300 y 500°C.

382856

79 AGO 1970



Los medios y los métodos relacionados con ellos para precalentar los reactivos son bien conocidos en la técnica anterior. Los más ampliamente utilizados son: - calentamiento indirecto de reactivos a 800-1000°C antes de introducirlos en la cámara de combustión, en cámaras apropiadas revestidas con materiales inertes tales como por ejemplo cuarzo, carbón amorfo o grafito; calentamiento directo por medio de una llama auxiliar obtenida que mando una mezcla de monóxido de carbono y oxígeno.

Los dispositivos antes citados apropiados para dar al gas un movimiento turbulento (dispositivos citados en lo que sigue como arremolinadores) son igualmente bien conocidos en la técnica anterior; por ejemplo en que:

1. El gas es alimentado tangencialmente en una cámara cilíndrica (por ejemplo en ciclones);

2.- El gas es hecho pasar a través de álabes que forman un ángulo con respecto al eje del conducto - (tales como por ejemplo los álabes de una turbina Kaplan);

3. El gas es hecho pasar a través de canales que forman un ángulo por el eje del conducto (tipo de engranajes helicoidales);

4. El gas es hecho pasar a través de un conducto que contiene un álabe helicoidal.

5.- El gas es mezclado junto con gas ya arremolinado.

En el sector de la producción de dióxido de titanio de calidad de pigmento, ya se han descrito por ejemplo algunos tipos satisfactorios de aparatos arremo



linadores por ejemplo en la patente USA 3.069.282 y en la patente francesa nº 1.504.660.

Con el fin de describir apropiadamente, desde un punto de vista fluido-dinámico, las características cinéticas de un gas arremolinado, se ha adoptado recientemente un nuevo parámetro conocido como el índice de turbulencia o parámetro de turbulencia. Dicho índice de turbulencia está descrito en el artículo de J. Chedaille, W. Leuckel; A.K. Chesters "Aerodynamic Studies Carried Out on Turbulent Jets by the International Flame Research Foundation" en el "Journal of the Institute of Fuel, 39 (1966) 506-521. Dicho índice de turbulencia es definido del siguiente modo:

$$S = \frac{2 \cdot G}{d \cdot G_a}$$

en que S = índice de Turbulencia; G = flujo axial de momento de la cantidad de movimiento con respecto al eje del aparato a través de la sección del orificio de paso; G_a = flujo axial de cantidad de movimiento axial a través de la sección del orificio de paso; d = diámetro del orificio de paso a través del cual pasa el gas. El flujo axial G es el producto de caudal multiplicado por la velocidad multiplicado por la distancia, y puede ser expresado en Kg. m² . seg.⁻².

El flujo G_a es el producto del caudal multiplicado por la velocidad, y puede ser expresado en Kg. m . seg.⁻². ; el diámetro d puede ser expresado en me-

382856

19 AGO



5 tros. Por lo tanto, el número S es un número adimensio-
nal que no varía con las unidades de medida adoptadas.
Cuando un gas tiene un índice de turbulencia igual a ce-
ro, se tendrá un movimiento de traslación puro a lo lar-
go de la dirección del eje del aparato, mientras que con
un índice de turbulencia igual a infinito, se tendrá un
movimiento rotatorio puro (es decir sin componente axial).
Para valores del índice de turbulencia que oscilan den-
tro de estos dos límites, se tendrá a la vez tanto movi-
10 miento de rotación como movimiento de traslación a lo -
largo de la dirección del eje del aparato, es decir un
movimiento helicoidal.

15 Otro aspecto del presente invento es un proce-
dimiento para producir dióxido de titanio con calidad -
de pigmento haciendo reaccionar en una fase gaseosa una
mezcla de tetracloruro de titanio y oxígeno o un gas -
que contiene oxígeno (citado en lo que sigue simplemen-
te como gas oxidante) a temperaturas por encima de 1000°C,
preferiblemente entre 1100°C y 1500°C. Una realización
20 preferida del presente procedimiento comprende:

A) Precalentar separadamente el gas oxidante
a aproximadamente 700-900°C y el tetracloruro de titanio
a aproximadamente 400-600°C;

25 B) Hacer que el gas oxidante precalentado sea
arremolinado, por ejemplo haciéndolo pasar a través de
un conducto que contiene un élabo helicoidal.

C) Mezclar el gas oxidante precalentado y arre-
molinado con una corriente de monóxido de carbono previa-
mente calentada a aproximadamente 300-500°C. Usualmente,
30 el monóxido de carbono no posee, antes de ser mezclado



con el gas oxidante arremolinado, ningún movimiento helicoidal.

5 D) Quemar la mezcla de gas oxidante/monóxido de carbono en una llama auxiliar, alcanzando de este modo una temperatura de aproximadamente 1800-2300°C.

10 La mezcla quemada que comprende el dióxido de carbono obtenido por combustión de monóxido de carbono, contiene todavía una cantidad suficiente de gas oxidante para asegurar una conversión completa de $TiCl_4$ en TiO_2 .

15 A este fin, se utiliza usualmente un exceso de gas oxidante con respecto a la cantidad estequiométrica necesaria, preferiblemente de 1,05 a 1,4 moles de oxígeno por mol de $TiCl_4$. Esta mezcla quemada, que está todavía dotada con un movimiento helicoidal, es denominada todavía en lo que sigue como "gas oxidante".

20 E) Alimentar este gas oxidante calentado (a 1800-2300°C) y arremolinado por el extremo superior de un conducto divergente, preferiblemente tronco-cónico, que se une en su extremo inferior con el extremo superior de una cámara de reacción axialmente abierta, sustancialmente cilíndrica y alargada.

25 Cuando el gas oxidante pasa a través del extremo superior del conducto divergente, preferiblemente tronco-cónico, posee un índice de turbulencia que oscila entre aproximadamente 0,2 y 20,0.

30 El conducto tronco-cónico es coaxial con dicha cámara de reacción; forma un ángulo de 5 a 30° con el eje del reactor y tiene una proyección sobre dicho eje de 0,5 a 10 veces el diámetro D de la cámara de reacción

12.8.70

382856

19



cilíndrica.

5 F) Alimentar dicho tetracloruro de titanio -
precalentado aguas abajo del conducto divergente, pre-
feriblemente tronco-cónico, a través de una ranura anu-
lar que tiene una altura comprendida entre $1/10$ y $1/100$
del diámetro D , que tiene paredes internas con una in-
clinación comprendida entre 0 y 45° con respecto a la -
perpendicular al eje del reactor, y aguas abajo de esta
10 la cámara de reacción se extiende a lo largo de una lon-
gitud igual a 5 a 20 veces el diámetro D . La cantidad -
de movimiento de $TiCl_4$ oscila entre $1/20$ y $30/20$ de la
cantidad del movimiento de gas oxidante.

15 Junto con el $TiCl_4$, se puede alimentar un agen-
te formador de rutilo, tal como por ejemplo $AlCl_3$ o -
 $TiCl_3$, en cantidades desde $0,1$ hasta 2% en peso con res-
pecto al $TiCl_4$. El tiempo de permanencia de la mezcla -
de reactivos en la cámara de reacción puede variar des-
de 30 milisegundos a un segundo.

20 Dicho procedimiento se lleva a cabo ventajosa-
mente en los reactores antes descritos de acuerdo con -
el invento. El gas oxidante caliente y arremolinado pe-
netra por el conducto divergente en la dirección de cir-
culación del gas propiamente dicho (por ejemplo, el con-
ducto tronco-cónico en el reactor mostrado en las figu-
25 ras 2 y 3) en el que es hecho expandirse. Como consecuen-
cia de la fuerza centrífuga debida al movimiento helicoi-
dal con el que está dotado, el gas caliente tiende a -
adherirse a las paredes del conducto propiamente dicho.
Como consecuencia de la expansión, los filetes gaseosos
30 tienden por el contrario a separarse en una zona próxima



al eje del conducto tronco-cónico, produciendo de este modo una ancha trayectoria de recirculación de grandes dimensiones.

5 El movimiento del gas dentro del conducto tronco-cónico es, en efecto, helicoidal y dirigido hacia abajo cerca de las paredes, y helicoidal y dirigido hacia arriba en la zona central. Si aguas abajo del conducto tronco-cónico hay un conducto cilíndrico, el movimiento continuará allí sustancialmente con las mismas
10 características. Dicha situación continúa en dicho conducto a lo largo de una longitud que puede ser de varias veces el diámetro del conducto propiamente dicho (hasta 4 veces el diámetro) y después de esto tiende a desaparecer. Hasta 4 veces el diámetro del conducto cilíndrico, no hay variaciones apreciables.

15 El $TiCl_4$ está dotado de una cantidad de movimiento que oscila entre $1/20$ y $30/20$ de la cantidad de movimiento del gas oxidante. Dichos valores de la cantidad de movimiento provocan el mezclado de la corriente
20 caliente de gas oxidante con $TiCl_4$ de tal modo que una pequeña porción de $TiCl_4$ pasa a través de la cámara de reacción que converge hacia el centro en la zona en que hay un movimiento dirigido hacia arriba, mientras que la porción principal de $TiCl_4$ circula de modo regular hacia
25 el extremo inferior de la cámara de reacción. De este modo, la precedente pequeña porción de $TiCl_4$ y los productos de combustión obtenidos de ésta son arrastrados hacia la zona tronco-cónica, en que se mezclan con el gas oxidante muy caliente antes de que este gas se mezcle con la corriente principal de $TiCl_4$. La zona de re-
30

382856

19 AGO



5 circulación central se extiende a lo largo de una corta
distancia aguas abajo de la ranura y luego termina debi-
do a la acción de la cantidad de movimiento de $TiCl_4$ -
que tiende a empujar los filetes gaseosos hacia el eje.
Cuanto más pequeño es el ángulo alfa y mayor es la pro-
porción de las cantidades de movimiento, tanto más in-
tenso es este resultado. Siendo alfa = 0° , la trayectoria
de recirculación se extiende sólo a la zona de ranura y
es pequeña la cantidad de $TiCl_4$ arrastrado aguas arriba.
10 Siendo alfa alrededor de 45° , la trayectoria de recircu-
lación se extiende aguas abajo de la zona de ranura y es
mayor la cantidad de $TiCl_4$ arrastrado aguas arriba. Ca-
yendo los valores de alfa dentro del margen descrito, -
la cantidad de $TiCl_4$ arrastrado aguas arriba, es sufi-
cientemente grande para provocar una excelente formación
15 de gérmenes, pero no tan grande para provocar la obten-
ción de un producto de tamaño demasiado heterogéneo. -
Aguas abajo de la ranura continúa, el mezclado de $TiCl_4$
con los gases calientes y puede decirse que es completa-
do a una distancia axial, aguas abajo de la ranura, que
20 oscila entre $1/2$ y 5 veces el diámetro D de la cámara -
de reacción.

El dióxido de titanio obtenido por medio del
reactor y del procedimiento del presente invento está -
25 dotado de excelentes características como pigmento, da-
do que está constituido por rutilo sustancialmente en su
totalidad.

Es bien sabido que el rutilo es más valioso co-
mo pigmento que la anatasa. En efecto, los índices de
30 refracción medios de la anatasa y del rutilo son aproxi-



madamente 2,57 y 2,71 respectivamente, los máximos de los pigmentos conocidos. El rutilo, que tiene el mayor índice de refracción tiene una mayor opacidad que la anatasa en cualquier medio de pintura. Por lo tanto, la resistencia a la coloración del rutilo es mayor que la de la anatasa a saber de 1.450-1900 en comparación con 1200-1300. Además, el dióxido de titanio del presente invento tiene una estrecha distribución de tamaños de partículas. El tamaño medio de partículas es de 0,18 a 0,25 micras. El coeficiente numérico porcentual de variación oscila entre 25 y 35%.

Como medida del tamaño medio de partículas, se adopta la "media aritmética" \bar{d}_{10} , que es definida del siguiente modo:

$$\bar{d}_{10} = \frac{1}{n} \sum d_i f_i$$

en que n es el número total de partículas medido (en los datos experimentales obtenidos por la firma solicitante, n = 2000);

d_i es el diámetro de una partícula dada;

f_i es la frecuencia, es decir el número de partículas que tienen el diámetro d_i

Esta media aritmética está definida, por ejemplo, en "Particle size - Theory and Industrial Application" por Richard D. Cadle, Reinhold Pub. Co., Nueva York 1965, cuya parte relevante está incorporada aquí a título de referencia.

382856



Como medida de la distribución de tamaños de partícula se adopta el "coeficiente numérico porcentual de variación".

5 Por "coeficiente numérico porcentual de variación", aquí citado simplemente como v), se entiende la siguiente relación porcentual:

10

$$v = \frac{s}{\bar{d}_{10}} \times 100$$

en que s es la desviación típica de una distribución, - igual a la raíz cuadrada de la varianza.

15 (La varianza de una distribución es igual a - la media del cuadrado de las desviaciones desde el valor medio).

Tal como es sabido, la desviación típica es - una medida de la diseminación media de la distribución.

20 \bar{d}_{10} es la media aritmética antes mencionada.

Este "coeficiente numérico porcentual de variación" está definido por ejemplo en "Statistical methods in research and production with special reference to the chemical industry" por Owen L. Davies, Oliver - and Boyd, Londres 1963, cuya parte relevante es incorpo-
25 rada aquí como referencia.

El pigmento obtenido de acuerdo con el presente invento muestra además un excelente poder decolorante. Los valores de resistencia a la coloración fueron -
30 determinados por el método de New Jersey Zinc descrito en el libro de H.A. Gardner and G.G. Sward, "Paints, -



Varnishes, Lacquers and Colors", Gardner Lab. Inc., -
Bethesda, Maryland, U.S.A., (página 52, 12 edición, -
Marzo 1962). La resistencia a la coloración regular es
5 medida utilizando 1 g. de TiO_2 . 1 g. de TiO_2 es mezcla-
do con 0,82 g. de aceite de ricino y con una cantidad -
determinada de pigmento negro, constituido por 1 parte
en peso de polvo negro y 7 partes en peso de carbonato
de calcio); la muestra homogeneizada es comparada con -
una muestra patrón. La cantidad de pigmento negro nece-
10 saria para obtener la equivalencia entre la muestra en-
sayada y la muestra patrón, da la medida de la resisten-
cia a la coloración. El ensayo denominado "resistencia
a la coloración diluida" se lleva a cabo de una manera
similar, partiendo de una mezcla de 0,15 g. de TiO_2 y -
15 0,85 g. de carbonato de calcio. La diferencia entre la
resistencia a la coloración regular y la resistencia a
la coloración diluida, y el tono de la mezcla gris -
proporcionan información sobre el grano de pigmen-
to.

20 Los siguientes ejemplos están dados para ilus-
trar adicionalmente la idea inventiva del presente in-
vento. Los datos del Ejemplo 1 se han obtenido por me-
dio del reactor convencional de la técnica anterior mos-
trado en la figura 1, y son dados con el fin de compa-
25 rar con los datos obtenidos por medio del procedimiento
del presente invento, llevado a cabo en los reactores -
de acuerdo con el invento que se muestran en las figuras
2 y 3.

30 Ejemplo 1.- Se emplea un reactor del tipo mos-
trado en la figura 1. Sus características son las si-

382856

19 AGO 1970



guientes:

Diámetro de la cámara de reacción cilíndrica

7 = 100 mm.

Angulo α = 30°

5

Angulo β = 10°

Longitud total del reactor (zonas 6 + 7) =

1300 mm.

Altura de la ranura 1 = 2 mm.

Diámetro de la ranura 1 = 37 mm.

10

38 m³ en condiciones normales/hora de gas oxidante a una temperatura de 1800-2000°C, que -

contiene aproximadamente 65% de oxígeno, son alimenta-

dos al reactor. El gas oxidante se obtiene por combus-

ción de CO con O₂. El valor del índice de turbulencia del

15

gas oxidante en 4 es de 1,4. El diámetro del orificio de

paso en 1 es de 25 mm. 180 kg/hora de TiCl₄, que contie-
nen aproximadamente 1% de AlCl₃ en calidad de agente for-

mador de rutilo, son alimentados a una temperatura de -

500°C a través de la ranura anular. La velocidad del gas

20

oxidante en 4 es aproximadamente de 190 m/segundo y la

del TiCl₄ en 1 es de aproximadamente 80 m/segundo. El -

tiempo de permanencia de los reactivos en la zona compren-

diada entre 6 y 7 es de aproximadamente 85 milisegundos.

La temperatura de reacción es de 1470°C. El gas y los -

25

productos de reacción son enfriados rápidamente cuando

abandonan el reactor a una temperatura de 400°C. Después

de esto, el TiO₂ es separado de compuestos gaseosos. Des-

pués de un experimento de 4 horas, se recogen 280 kg de

TiO₂ con malas características como pigmento. Las partí-

30

culas tienen un tamaño medio de 0,14 micras y un coefi-

382856



cienta numérico porcentual de variación de 36,2%. El valor de la resistencia a la coloración regular es 1460 - tono azul 4. El valor de la resistencia a la coloración diluída es 1660 tono azul 4.

5 Ejemplo 2.- Se utiliza un reactor del tipo -
mostrado en la figura 2. Sus características son las si-
guientes:

Diámetro interno D de la cámara de reacción =
100 mm.

10 Angulo α = 30°

Angulo β = 10°

Longitud total de la cámara de reacción (zona
6) = 1400 mm.

Altura de la ranura 3 = 2 mm.

15 34 m³ en condiciones normales/hora de gas oxi-
dante a una temperatura de 1800-2000°C, que contiene -
aproximadamente 65% de oxígeno, son alimentados al reac-
tor. El gas oxidante se obtiene por combustión de CO -
con O₂. El valor del índice de turbulencia del gas oxi-
dante en 1 es de 1,2; el diámetro d en 1 es de 25 mm.

20 180 kg/hora de TiCl₄, que contiene 1% de AlCl₃, como -
agente formador de rutilo, son alimentados a una tempe-
ratura de 500°C a través de la ranura anular. La velo-
cidad del gas oxidante en 1 es de 190 m/segundo. La -
velocidad del TiCl₄ en 3 es de 30 m/segundo. La tempera-
tura de reacción es de aproximadamente 1470°C. El tiem-
po de permanencia del gas en la zona de reacción 6 es -

25 de 90 milisegundos. El gas y los productos de reacción
son enfriados con rapidez cuando abandonan el reactor -
a la temperatura de 400°C. Después de esto, el dióxido

30

12.8.70

382856

19 AGO



de titanio es separado de compuestos gaseosos. Después de un experimento de 4 horas se recogen 320 kg de TiO_2 estando la totalidad de rutilo dotado con excelentes características como pigmento. El tamaño medio de partículas es de 0,21 micras. El coeficiente numérico porcentual de variación es de 32,1%. El valor de la resistencia a la coloración regular es 1630 tono azul 2. El valor de la resistencia a la coloración diluida es 1700 - tono azul 1.

Ejemplo 3.- Se utiliza también el reactor mostrado en la figura 2. Sus características son las siguientes:

Diámetro interno D de la cámara de reacción = 100 mm.

Angulo α = 30°

Angulo β = 10°

Longitud total de la cámara de reacción (zona 6) = 1400 mm.

Altura de la ranura 3 = 4,5 mm.

18 m³ en condiciones normales/hora de gas oxidante a una temperatura de 1800-2000°C que contiene aproximadamente 63% de oxígeno son alimentados al reactor. El gas oxidante se obtiene por combustión de CO con O_2 .

El valor del índice de turbulencia del gas oxidante en 1 es de 1,2. El diámetro d es de 25 mm. 90 kg por hora de $TiCl_4$, que contiene 1% de $AlCl_3$ como agente formador de rutilo, son alimentados a una temperatura de 500°C a través de la ranura anular. La velocidad del gas oxidante en 1 es de 85 m/segundo. La veloci



dad de $TiCl_4$ en 3 es de 7 m/segundo. El tiempo de permanencia de la mezcla en 6 es de 207 milisegundos. La temperatura de reacción es de $1400^\circ C$. Los productos gaseosos y de reacción son enfriados a una temperatura de $400^\circ C$. Después de esto, el dióxido de titanio es separado del compuesto gaseoso. Después de un experimento de 4 horas, se recogen 140 kg de TiO_2 en forma de rutilo dotado con excelentes características como pigmento. El tamaño medio de partículas es de 0,23 micras; el coeficiente numérico porcentual de variación es de 32%; el valor de la resistencia a la coloración regular es de 1700 tono azul 1. El valor de resistencia a la coloración diluida es 1700 tono azul 1.

Ejemplo 4. - Se utiliza un reactor del tipo mostrado en la figura 3. Sus características son las siguientes.

Diámetro interno D de la cámara de reacción = 100 mm.

Angulo $\alpha = 30^\circ$

Angulo $\beta = 10^\circ$

Longitud del conducto cilíndrico 7 = 400 mm.

Longitud de la zona 6 = 1170 mm.

Altura de la ranura anular = 2 mm.

$23 m^3$ en condiciones normales hora de gas oxidante a $1800-2000^\circ C$ que contiene aproximadamente 65% de oxígeno, son alimentados al reactor. El gas oxidante se obtiene por combustión de CO con O_2 . El valor del índice de turbulencia del gas oxidante en 1 es de 1,4; el diámetro d es de 25 mm; 90 kg/hora de $TiCl_4$ que contiene 1% de $AlCl_3$ como agente formador de rutilo, son alimentados

382856



5 a través de la ranura anular 3, a una temperatura de -
500°C. La velocidad del gas oxidante en 1 es de 100 m/
segundo. La velocidad de $TiCl_4$ en 3 es de 15 m/segundo.
El tiempo de permanencia es de 180 milisegundos. La tem-
peratura de reacción es de 1300°C. Los productos gaseo-
10 sos y de reacción son enfriados a una temperatura de -
400°C. Después de esto, el dióxido de titanio es separa-
do de los compuestos gaseosos. Después de un experimen-
to de 2 horas, se recogen 75 kg de TiO_2 (rutilo) dotado
de excelentes características como pigmento. El tamaño
15 medio de partículas es de 0,21 micras. El coeficiente
numérico porcentual de variación es de 34%. El valor de
la resistencia a la coloración regular es 1650 tono -
azul 1. El valor de la resistencia a la coloración di-
luída es 1680 tono azul 1.

20 La presente solicitud que corresponde a la -
presentada en Italia con fecha 20 de Agosto de 1.969, -
bajo el número 21066 A/69, se acoge a los beneficios -
del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad In-
dustrial.

25 REIVINDICACIONES

30 Los puntos de invención, propia y nueva, que -

382856



se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España por VEINTE años, son los siguientes:

5 1.- Un procedimiento para producir dióxido de titanio con calidad de pigmento por reacción de tetracloruro de titanio gaseoso con un gas que contiene oxígeno a una temperatura de aproximadamente 1000 a aproximadamente 1500°C, caracterizado porque: (1) el gas que contiene oxígeno, precalentado a aproximadamente 1800-2300°C y dotado de un movimiento helicoidal, caracterizado por un índice de turbulencia comprendido entre 0,2 y 20,0, es alimentado en el extremo superior de un reactor que comprende una pared lateral periféricamente continua que forma un conducto divergente hacia abajo para introducir en dicho reactor dicho gas que contiene oxígeno, y una cámara de reacción - axialmente abierta sustancialmente cilíndrica y alargada situada entre dicho conducto divergente y coaxial con el teniendo dicha pared una ranura anular que está
10 situada no por encima de la parte inferior del conducto divergente, siendo dicho conducto divergente, preferiblemente, tronco-cónico, formando un ángulo de aproximadamente 5 a 30° con el eje del reactor y teniendo una proyección sobre dicho eje de 0,5 a 10 veces el diámetro de la cámara de reacción; (2) el tetracloruro de
15
20
25

Handwritten signature or initials

382856



5 titanio, previamente calentado a aproximadamente 400-
-600°C, es alimentado aguas abajo de dicho conducto
divergente, preferiblemente tronco-cónico, a través
de dicha ranura anular que tiene un diámetro igual al
de dicha cámara de reacción, que tiene una altura com-
prendida entre 1/10 y 1/100 de dicho diámetro, que -
tiene paredes internas con una inclinación compendi-
da entre 0 y 45°C con respecto a la perpendicular al
eje de reactor y, aguas abajo de la misma la cámara
10 de reacción se extiende en una longitud desde 5 a 20
veces el diámetro de la cámara de reacción.

2.- El procedimiento de la reivindicación
1, caracterizado porque el tiempo de permanencia de
los reactivos en la cámara de reacción es desde apro-
ximadamente 30 milisegundos a 1 segundo.

3.- El procedimiento de la reivindicación
2, caracterizado porque dicho tetracloruro de titanio
precalentado, alimentado a través de dicha ranura anu-
lar, tiene un valor de cantidad de movimiento compren-
dido entre 1/20 y 30/20 del valor de la cantidad de mo-
vimiento.

4.- Un procedimiento para producir dióxido
de titanio con calidad de pigmento.

Tal y como se ha descrito en la Memoria
25 que antecede, representado en los dibujos que se acom-

382856



pañan y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de ventisiete hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 6 FEB. 1973

P.A.

[Handwritten signature]
ALBERTO G. DE...
Fe. 6 FEB 73

5-2-73

PBG.

- 27 -

4.

45352

382856

19

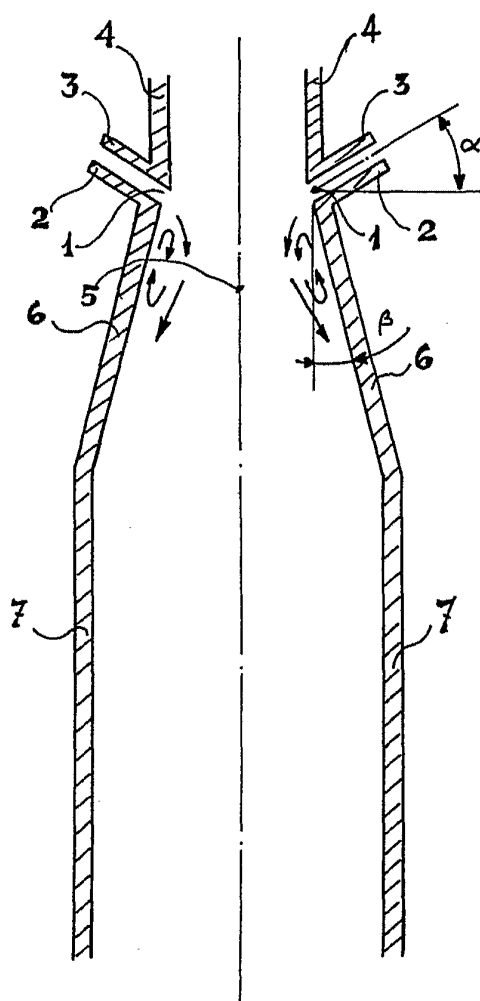


Fig. 1

Alberto de Liguori
Per Fodere

045352

382856

19 A

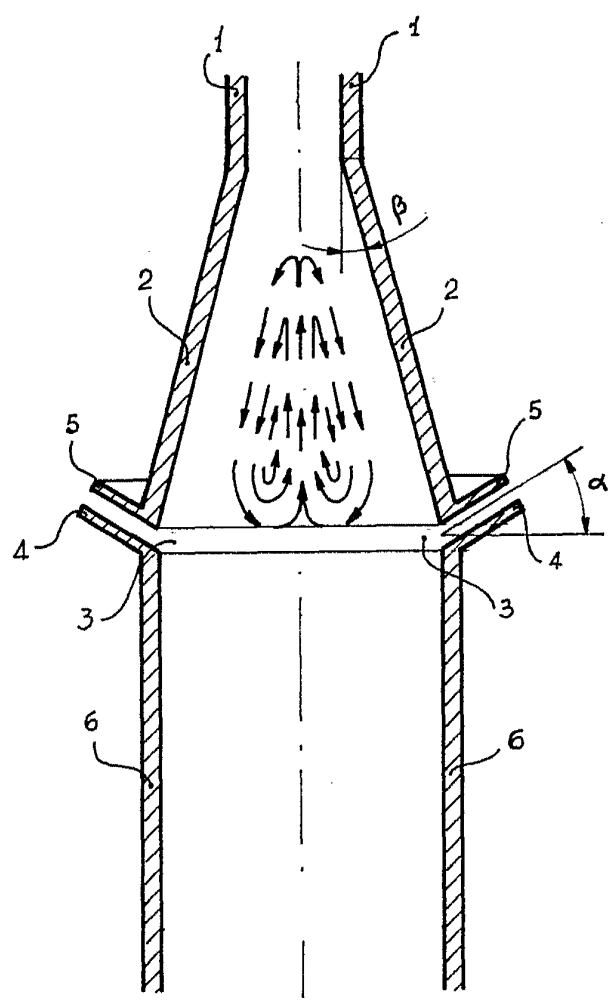


FIG. 2

Alberto de Elzaburu
Por Poder.

245352

382856

19

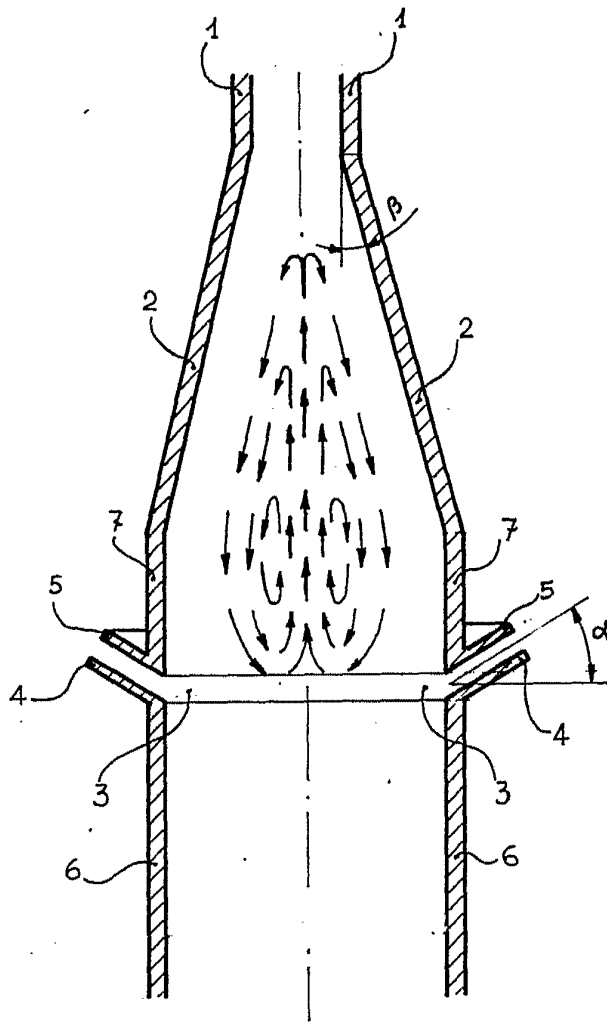


FIG. 3

Alberto de CARRI
Per Poder.