

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

| | | | | | |
|----|----|----|-----------------------|----|----|
| 10 | ES | 11 | NÚMERO | 10 | A1 |
| 21 | | 22 | FECHA DE PRESENTACIÓN | | |
| | | | 11 FEB. 1976 | | |

PATENTE DE INVENCION

| | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------------|
| 60 PRIORIDADES. | | |
| 61 NÚMERO | 62 FECHA | 63 PAIS |
| P 25 05 713.0 | 12 de febrero de 1975 | Alemania |
| 64 FECHA DE PUBLICIDAD | 65 CLASIFICACION INTERNACIONAL | 66 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA |
| | B01D // C 09 C ; C 01 G | |
| 67 TITULO DE LA INVENCION | | |
| PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA FILTRABILIDAD DE LODOS DE HIDROLI- ZADO DE DIOXIDO DE TITANIO. | | |
| 68 SOLICITANTE (S) | | |
| BAYER AKTIENGESELLSCHAFT. | | |
| DOMICILIO DEL SOLICITANTE | | |
| Leverkusen-Bayerwerk, República Federal Alemana. | | |
| 69 INVENTOR (ES) | | |
| | | |
| 70 TITULAR (ES) | | |
| | | |
| 71 REPRESENTANTE | | |
| | | |

La obtención de pigmentos de dióxido de titanio se efectúa hoy día según el procedimiento del cloruro o del sulfato. En el procedimiento del sulfato se desdoblan con ácido sulfúrico las materias primas de TiO_2 , por ejemplo, la ilmenita, el leucoxeno o el rutilo, o bien los productos enriquecidos con TiO_2 , tales como la escoria, y se transforman en sulfatos de metal solubles. En el desdoblamiento de las materias primas se forma una torta de desdoblamiento de la que, disuelta en agua, se separan la ganga y las partes sin desdoblar, y a continuación se conduce a la hidrólisis.

La hidrólisis se efectúa mediante calentamiento a temperaturas de $90^{\circ}C$ o más bajo generación o adición de gérmenes. El hidrato de dióxido de titanio formado se filtra, se lava, se blanquea en presencia de sustancias reductoras y después de ajustar con sustancias de dotación se recuece al pigmento.

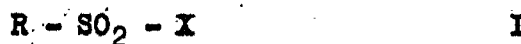
Una etapa esencial y costosa durante la obtención está dada en la separación del hidrolizado de dióxido de titanio de la lejía madre. Como aquí están presentes productos de partícula especialmente fina, se han de considerar procedimientos costosos. Técnicamente se ha resuelto el problema mediante el empleo de filtros de placas. La filtración y el lavado de los hidrolizados de dióxido de titanio, según este procedimiento, son costosos y lentos. Así, al emplear placas de filtro se precisan de tiempos de carga y de lavado largos. Además, en este procedimiento se presentan considerables pérdidas de filtración debido al producto de partícula fina que pasa a través del filtro y de esta manera llega a la lejía madre. Tales partes del producto se pierden para la obtención del pigmento, influyen la economía del procedimiento y re-

cargan la ulterior elaboración de la lejía madre residual.

5 El cometido de la presente invención es la mejora de la filtrabilidad de los lodos de hidrolizado de dióxido de titanio de partículas finas. En especial se acortan los tiempos de filtrado y de lavado y se reduce la proporción de los materiales en suspensión en el filtrado.

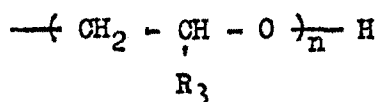
10 El objeto de la presente invención es un procedimiento para acelerar la velocidad de filtración y reducir las pérdidas de filtración de los lodos de hidrolizado de dióxido de titanio mediante la adición de un agente auxiliar de filtración, durante o después de la hidrólisis de una solución de sulfato de titanio, que se caracteriza porque como agente auxiliar de filtración se agregan organosulfatos, organosulfonatos, amidas de ácido organosulfónico o mezclas de estos compuestos sulfurosos, con restos orgánicos de azufre ligados, con 10 a 24 átomos de carbono, y una vez terminada la hidrólisis los lodos de hidrólisis de dióxido de titanio se separan por filtración.

15 En los agentes de filtración sulfurosos a emplear según la presente invención se trata de ácidos, sales o bien sulfonamidas que se pueden representar mediante la siguiente fórmula general I.



25 donde R significa un resto alquilo o alcoxi, de cadena recta o ramificada, con 10 a 20 átomos de carbono, un resto cicloalquilo con 5 a 7 átomos de carbono, un resto alifático-aromático con 12 a 24 átomos de carbono, X significa OM ó NR₁R₂, donde M = NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺_{1/2}, Mg²⁺_{1/2}, R₁ y R₂ independientes entre sí significan hidrógeno, C₁-C₄-alquilo o el resto

30



5

donde $n = 0$ a 10 y R_3 significa H ó CH_3 , bajo la condición de que solo R_1 ó R_2 es un resto C_1-C_4 alquilo y cuando X significa NR_1R_2 , R no tiene el significado de un resto alcoxi.

10

Como compuestos, que corresponden a la fórmula I, se emplean, por ejemplo, las sales sódicas de los ésteres de ácido alquilsulfúrico con $10 - 20$, preferentemente $12 - 18$ átomos de carbono en el grupo alquilo. Ejemplos de estos son las sustancias tales como sulfato de estearilo, sulfato de miristilo, sulfato de laurilo o sulfato de cetilo. Otro grupo de sustancias correspondientes a la fórmula general I, empleadas con preferencia, le representan los alquilsulfonatos sódicos con restos alquilo de cadena recta con 10 a 20 , preferentemente $12 - 18$ átomos de carbono. Tales compuestos se conocen como emulsionantes o agentes de dispersión auxiliares y son usuales en el mercado. Se obtienen por sulfocloración de parafina, hidrocarburos y ulterior saponificación con lejía sódica (H. Beyer, Lehrbuch der organischen Chemie, 11, 12ª edición, pág. 195, 1966, S. Hirzel Verlag, Leipzig).

15

20

25

30

Como ulteriores compuestos correspondientes a la fórmula general I entran en consideración las amidas de ácido sulfónico, preferentemente las alcanol- o bién dialcanolamidas de ácido alquilsulfónico, preferentemente de cadena recta, con 12 a 18 átomos de carbono en la agrupación alquilo y $2 - 3$ átomos de carbono en el resto hidroxialquilo ($n = 1$), por ejemplo, etanol- y dietanolamida de ácido alquilsulfónico. Tales productos se obtienen fácilmente, según procedimientos conocidos, por reacción de parafinas sulfocloradas con alcanol- ó

dialcanolaminas ó con amoniaco y ulterior alcoxilación (F. Asinger, Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe, 1956, Akademie-Verlag, Berlin, pág. 395 - 474).

5 La concentración y la cantidad de los compuestos tensioactivos agregados no son críticos y pueden ascender hasta varios % en peso, referido al contenido en sólidos de TiO_2 en la suspensión. Por razones económicas se da preferencia a un 0,01 hasta 1,0 % en peso, preferentemente a un 0,02 hasta 0,5 % en peso. Esencial es la adición de los com-
10 puestos a la suspensión de hidrolizado de dióxido de titanio antes de la filtración.

Sorprendentemente, los organosulfatos y organosulfonatos son activos, independientemente de si los compuestos se dosifican antes, durante o después de la hidrólisis. Es-
15 pecialmente sencilla es la adición durante y al final de la hidrólisis. La temperatura de los lodos de hidrolizado de dióxido de titanio en la adición de los compuestos de la presente invención puede oscilar entre un margen de unos 30 hasta $120^{\circ}C$, preferentemente 80 hasta $120^{\circ}C$. Esta independencia
20 de la temperatura de dosificación es deseable, ya que permite agregar los compuestos activos durante la hidrólisis a temperaturas de normalmente $100^{\circ}C$ y más. También es posible la adición, una vez terminada la hidrólisis, a temperaturas de más de $50^{\circ}C$ preferentemente, ya que la repartición de los
25 compuestos se favorece a temperaturas más altas. Además de un aumento en la velocidad de filtración, es la proporción de dióxido de titanio más reducida en el filtrado una ventaja muy esencial. Además, mediante las medidas según la presente invención, la incorporación de compuestos orgánicos de azufre
30 de la composición arriba descrita, se reducen también las pér-

didas por filtración después del blanqueo y después de la adición de los productos químicos de dotación antes de la calcinación de los lodos de hidrolizado de dióxido de titanio.

5 Los ejemplos siguientes sirven para la ilustración de la presente invención:

Ejemplo 1

10 La hidrólisis de una solución que, entre otros, contiene 236 g/l de sulfato de titanio (expresado como TiO_2) y 108 g/l de sulfato de hierro(II), se efectúa según el procedimiento de Blumenfeld (Patentes US 1 795 467 y US 3 518 053). Para ello se calentaron 3240 cc de solución a $96^\circ C$ y en el transcurso de 16 minutos se agregaron a 550 cc de agua de $96^\circ C$. La mezcla se calentó hasta hervir y se hirvió durante 4
15 horas bajo reflujo para completar la hidrólisis. Mediante adición de 710 cc de agua se redujo durante el proceso de ebullición la concentración a 169 g/l de TiO_2 .

Este ejemplo sirvió como comparación.

20 Las propiedades de filtración de los hidrolizados se determinó con ayuda de un filtro de inmersión a $50^\circ C$ y 600 Torr de depresión, que se había dotado de una tela de filtro de dralón y tenía una superficie filtradora de 100 cm^2 (Método I). La tela de filtrado se cargó con distintos tiempos de succión (t) y el contenido en sólidos de la torta de
25 filtración del hidrolizado lavado se determinó recociendo durante dos horas a $1000^\circ C$ (Tabla 1, columna 2). Además se indican en la Tabla 2, columna 2, los rendimientos de filtración en kg/h.m^2 de residuo de recocido de TiO_2 en dependencia del tiempo de carga (t).

Ejemplo 2

La hidrólisis se efectuó como indicado en el ejemplo 1, pero, según la presente invención, al agua se le agregaron 0,07 % en peso (referido a la cantidad de TiO_2) de alquilo sódico-(C₁₂-C₁₈)sulfonato. La determinación del rendimiento de filtración se ha comparado en las tablas 1 y 2 con el ejemplo 1. Se aprecia claramente la mejora en la velocidad de filtración. Con un tiempo de carga de 6 minutos se logra para el hidrolizado sin ácido alquilsulfónico una velocidad de filtración (por cm^2) de 68 mg de TiO_2 /min., mientras el hidrolizado, después de la adición según la presente invención de alquil-(C₁₂-C₁₈)-sulfonato da un valor de 81 mg de TiO_2 /minuto. Esto corresponde a un aumento en un 19 %.

T A B L A 1:

| Tiempo de carga (t) (minutos) | Peso de la torta de filtración cocida (g) | |
|----------------------------------|---|-----------|
| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
| 5 | 36,3 | 41,5 |
| 6 | 40,7 | 48,2 |
| 8 | 45,7 | 56,6 |

T A B L A 2:

| Tiempo de carga (minutos) | Rendimiento de filtración en $Kg/m^2.h$ | |
|------------------------------|---|-----------|
| | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 |
| 5 | 43,6 | 49,8 |
| 6 | 40,7 | 48,2 |
| 8 | 34,2 | 42,5 |

Valores comparables de las velocidades de filtración las suministró también una disposición de medición simplificada (Método II), que se componía de un filtro de vacío con una superficie de filtración de 25 cm² al que se había conectado una presión previa constante de 60 Torr. Para 5
ello se alimentaron en cada caso 50 cc de hidrolizado a una temperatura de 50° al filtro de vacío y después de aplicar la depresión se midió el tiempo de filtración hasta el momento en que la superficie perdía su brillo. Para determinar el 10
tiempo de lavado se agregaron, una vez terminada la determinación del tiempo de filtrado, 50 cc de agua (20°C) a la torta de filtrado y se determinó el tiempo hasta volver a presentarse una superficie mate. En buena concordancia con los ensayos con el filtro de inmersión se apreció, para el hidrolizado del ejemplo 1, un tiempo de filtración de 330 segundos y, 15
para el hidrolizado del ejemplo 2, un valor de 280 segundos. De esto se desprenden velocidades de filtración (por cm²) de 60 mg de TiO₂/min. para el ensayo comparativo y 71 mg para el producto del procedimiento de la presente invención, y con 20
ello un aumento en un 18 %.

Otra ventaja del procedimiento de la presente invención consiste en la reducción de las pérdidas totales de filtración (suma de las pérdidas en la filtración después de la hidrólisis, blanqueo y dotación). Las pérdidas por filtración del hidrolizado del ejemplo 1 ascendieron en total a un 2,66 %, mientras en el producto del ejemplo 2 se halló una 25
pérdida total de un 1,82 %. Los rendimientos se pudieron aumentar, por lo tanto, en un 0,83 % según el procedimiento de la presente invención.

Ejemplo 3

Un hidrolizado obtenido según el ejemplo 1 se mezcló en 5 minutos antes de iniciarse la hidrólisis con 0,1 % de sodio-alquil(C₁₂-C₁₄)bencenosulfonato (referido al contenido en TiO₂) en forma de una solución acuosa al 5 % y se hirvió hasta terminar la hidrólisis. El hidrolizado presentaba antes de la adición del sulfonato, según el método II, un tiempo de filtración de 390 segundos y después de 240 segundos, lo que corresponde a una mejora de un 38 % después de la adición del compuesto activo según la presente invención.

Ejemplo 4

3240 cc de una solución con 235 g/l de sulfato de titanio (expresado como TiO₂) y 119 g de FeSO₄/l se calentaron a 96°C y en el transcurso de 15 minutos se agregó a 440 cc de agua calentada a 96°C. La mezcla se calentó a continuación a una temperatura de 105°C y se dejó así durante 4 horas para completar la hidrólisis. Con 820 cc de agua se ajustó a una dilución final de 169 g/l de TiO₂.

El hidrolizado presentaba según el método II un tiempo de filtración de 300 segundos y sirvió como comparación para el siguiente ejemplo 5.

Ejemplo 5

Una hidrólisis efectuada según el ejemplo 4 se mezcló, según la presente invención, con 0,07 % de sodio-alquil(C₁₂-C₁₄)sulfonato (referido al contenido en TiO₂) efectuándose la adición del sulfonato como solución acuosa al 5 % después de haber mezclado con la mitad de la cantidad de agua de dilución. Terminada la hidrólisis tenía el hidrolizado un tiempo de filtración de 270 segundos, lo que significa en com

paración con el ejemplo 4 una reducción del tiempo de filtrado de un 31 %.

Ejemplo 6

5 En una serie de ensayos A - H se mezclaron en cada caso 100 cc de hidrolizado de dióxido de titanio recién preparado (contenido en sólidos un 12,5 %) a 85-90°C con 1 cc de una solución acuosa al 1,25 % del correspondiente agente auxiliar de filtración (0,1 % referido al contenido en TiO₂) y se mezcló. Los tiempos de filtración y de lavado se determinaron según el método II. En la tabla 3 se han indicado, 10 en porcentos, las variaciones en los tiempos de filtración y de lavado, dándose los tiempos del hidrolizado sin el aditivo (A) igual a un 100 %.

15 Como se aprecia por la tabla 3, los ácidos sulfónicos o bien sulfatos empleados según la presente invención, o bien sus sales, presentan claras mejoras, mientras los compuestos con índice de carbono inferior, tal como por ejemplo el ácido bencenosulfónico (H) practicamente no produce ninguna variación en las propiedades de filtración y, por lo tanto, 20 demuestra ser ineficaz.

T A B L A 3:

| Agente auxiliar de filtración | Tiempo de filtrado (%) | Tiempo de lavado (%) |
|--|------------------------|----------------------|
| A sin | 100 | 100 |
| 25 B alquil(C ₁₂ -C ₁₈)-sulfonato ^{a)} | 72 | 85 |
| C alquil(C ₁₂ -C ₁₄)-bencenosulfonato ^{a)} | 72 | 85 |
| D alquil(C ₁₂ -C ₁₄)-sulfato ^{a)} | 83 | 90 |
| E N-metil-aurida ^{a)} de ácido oléico | 72 | 88 |

TABLA 3 (Continuación)

| Agente auxiliar de filtración | Tiempo de filtrado (%) | Tiempo de lavado (%) |
|---|------------------------|----------------------|
| F Alquil(C ₁₂ -C ₁₈)-sulfonamida etoxilada | 76 | 75 |
| G Acido laurilbencenosulfónico | 75 | 82 |
| H Acido bencenosulfónico | 97 | 100 |
| a) Sal sódica | | |

5

10

Ejemplo 7

35 cc de una suspensión de germen (conteniendo 2,43 g de TiO₂), que se había obtenido según el procedimiento de Mecklenburg (Patente US 1 758 528) de solución negra y lejía sódica, se mezcló a temperatura ambiente con 3000 cc de solución negra (236 g/l de TiO₂; 108 g/l de FeSO₄) y 400 cc de agua y se calentó en el plazo de 25 minutos hasta hervir y la temperatura se mantuvo durante 4 horas constante en el punto de ebullición. Con 850 cc de agua de dilución se ajustó una concentración final de 167 g/l de TiO₂.

15

20

Conforme al ejemplo 3 se mezcló 5 minutos antes de interrumpir la hidrólisis con un 0,1 % de sodio-alquil(C₁₂-C₁₄)bencenosulfonato (referido al contenido en TiO₂) y se siguió hasta terminar la hidrólisis. El hidrolizado tenía antes de la adición del sulfonato según el método II un tiempo de filtración de 330 segundos y después de 240 segundos, lo que corresponde a una mejora de un 27 % después de la adición de la sustancia activa según la presente invención.

25

30

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son sus-

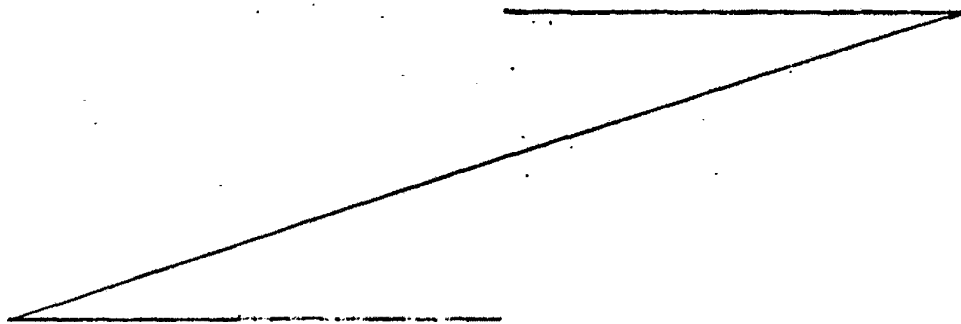
3^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque los agentes auxiliares de filtración se emplean en cantidades de un 0,01 a 1, preferentemente 0,02 a 0,5 % en peso, referido al contenido en sólidos de TiO_2 en la suspensión.

4^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el agente auxiliar de filtración se agrega a una temperatura superior a los $30^{\circ}C$, preferentemente a 80 hasta $120^{\circ}C$.

5^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la adición de los compuestos orgánicos de azufre se efectúa durante o después de la hidrólisis de las soluciones de sulfato de titanio.

6^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque 0,02 a 0,5 % en peso, referido al contenido en sólidos de TiO_2 , de la suspensión de una mezcla ácido C_{12} hasta C_{18} -alquilsulfónico se agrega a la suspensión de hidrolizado de dióxido de titanio.

7^a.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque 0,02 a 0,5 % en peso, referido al contenido en sólidos de TiO_2 , de la suspensión de una mezcla de ácido C_{12} a C_{18} -alquilarilsulfónico se agrega a la suspensión de hidrolizado de dióxido de titanio.



8º.- Procedimiento para mejorar la filtrabilidad de lodos de hidrolizado de dióxido de titanio, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

Esta Memoria consta de 14 hojas, escritas a máquina por una sola cara.

5

Madrid

11 FEB. 1976

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT

GOMEZ ACEBS Y MUDEJ

p. p. Firmador: L. Casio Fernández

