

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

19 ES 21 22	11 NUMERO 479.816	10 A1
	FECHA DE PRESENTACION 20-4-1979	

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

**PATENTE DE INVENCION**

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO P 28 17 551.1	32 FECHA 21-4-1978	33 PAIS R.F.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL C01G 23/04	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
------------------------	--	--------------------------------------

54 TITULO DE LA INVENCION "PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE HIDRATO DE DIOXIDO DE TITANIO O DE UNA MEZCLA DE HIDRATOS DE DIOXIDO DE TITANIO"
---

71 SOLICITANTE (S) KRONOS TITAN-GMBH (Dr.Schie/Ru TG 106)
---

DOMICILIO DEL SOLICITANTE Peschstrasse 5, D-5090 Leverkusen 1, R.F.A.
--

72 INVENTOR (ES) Dr. Heinrich Becker, Dr. Edgar Klein, Dr. Franz Rosendahl y Dr. Helmut Weber
--

73 TITULAR (ES)
-----------------

74 REPRESENTANTE DON OSCAR DE ELZABURU FERNANDEZ (P.-71.539)
--

jga

La invención se refiere a un hidrato de dióxido de titanio con estructura especial, o a una mezcla de hidratos de dióxido de titanio que contiene tal hidrato de dióxido de titanio, así como a su preparación.

5 En la hidrólisis térmica de soluciones de sales de titanio tetravalente, en especial de soluciones de sulfato de titanio tetravalente, tales como las que se producen, por ejemplo, a partir de ilmenita o de otros minerales de titanio o de otros materiales que contienen titanio, por  
10 disgregación con ácido sulfúrico en la preparación a gran escala técnica de pigmentos de dióxido de titanio por el llamado procedimiento al sulfato, resulta, en presencia de gérmenes de hidrólisis adecuados, por regla general un hidrato de dióxido de titanio en el que, como lo muestran las  
15 investigaciones por difracción de rayos X, está formada de antemano la estructura de anatasa (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8ª edición, sistema nº 41 Titanio (1951); página 229; J. Amer. ceram. Soc., vol. 42, nº 3 (1959) páginas 127 a 133).

20 Si una solución de sulfato de titanio se hidroliza por adición de un álcali, por regla general resulta un producto amorfo según los rayos X o un producto que presenta los reflejos principales de difracción de rayos X típicos de la anatasa (J. physic. Chem., 44 (1940) páginas 1081 a  
25 1094; J. appl Chem., 19 (1969) páginas 46 a 51).

En el caso de la preparación de pigmentos de dióxido de titanio a partir de soluciones de sulfato de titanio tetravalente se trabaja con la meta de conseguir un hidrato de dióxido de titanio con estructura de anatasa o de rutilo.  
30 Tal hidrato de dióxido de titanio se designa abreviadamente

En lo sucesivo como "hidrato de anatasa" o "hidrato de rutilo.

En la investigación de la hidrólisis de soluciones de sulfato de titanio tetravalente se ha encontrado ahora que en determinadas condiciones se forma un hidrato de dióxido de titanio definido, que se diferencia claramente del hidrato de anatasa y del hidrato de rutilo en las propiedades físicas y químicas. Se ha encontrado un hidrato de dióxido de titanio con estructura especial, que está caracterizado porque su diagrama de difracción de rayos X obtenido con radiación Cu-K  $\alpha$  tiene máximos principales a  $2\theta = 24,6 \pm 0,4^\circ$  y  $48 \pm 0,4^\circ$ . Este nuevo hidrato de dióxido de titanio se designa también en lo sucesivo brevemente como " $\delta$ -hidrato".

Se supone que el  $\delta$ -hidrato resulta no sólo en el caso de la hidrólisis de soluciones de sulfato de titanio tetravalente, sino también en el caso de la hidrólisis de soluciones de sales de titanio tetravalente con otros aniones polivalentes, por ejemplo iones fosfato.

En la figura se compara, con ayuda de los diagramas de difracción de rayos X, el  $\delta$ -hidrato ( $\delta$ -H) con los hidratos conocidos con estructura de anatasa (A-H) y con estructura de rutilo (R-H). Los valores angulares indicados se calcularon siempre con la radiación Cu-K  $\alpha$ . La figura muestra que el  $\delta$ -hidrato puede ser claramente diferenciado, sobre todo por su reflejo principal de rayos X a  $24,6^\circ$ , de la anatasa (reflejo principal de rayos X a  $25,4^\circ$ ) y del rutilo (reflejo principal de rayos X a  $27,4^\circ$ ). Una comparación con brookita puso de manifiesto que el  $\delta$ -hidrato tampoco está en relación con esta modificación. Se diferencia

Además de un hidrato de dióxido de titanio descrito en la memoria de patente de los Estados Unidos 2 333 662, que se designa como " $\gamma$ -hidrato", y que al contrario que el  $\delta$ -hidrato presenta un reflejo principal de rayos X a 22,3°.

A temperatura ambiente el  $\delta$ -hidrato es estable durante todo el tiempo que se quiera. Por encima de aproximadamente 350°C se transforma en anatasa.

Al contrario que el hidrato de anatasa, que por encima de un determinado tamaño de partículas se presenta floculado en la solución de sulfato y puede ser separado por filtración o mediante una centrífuga, el  $\delta$ -hidrato está distribuido en forma coloidal en la solución de sulfato, y por consiguiente no puede ser separado del mismo modo de la solución de sulfato. No obstante, el  $\delta$ -hidrato se puede separar por floculación con ácido clorhídrico o con otros ácidos con aniones monovalentes o sus sales en concentración suficiente, por lo que de este modo se le puede separar de la parte de  $TiO_2$  no hidrolizada o de las aguas madres. Además, el  $\delta$ -hidrato precipitado, separado y lavado, húmedo o seco, al contrario que los otros hidratos de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ) formados a partir de soluciones de sulfato de titanio, se puede peptizar de nuevo por adición de iones sulfato (en especial en forma de ácido sulfúrico) o de otros aniones divalentes o trivalentes. Después de la floculación y separación de las aguas madres de ácido sulfúrico y lavado, aquél contiene más de 30 partes en peso de  $H_2SO_4$  por cada 100 partes de  $TiO_2$ .

Según el modo de realización del proceso, el  $\delta$ -hidrato puede ser obtenido en forma más o menos pura,

o se obtiene en mezcla con los otros hidratos de dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). Una mezcla de hidratos de dióxido de titanio que contiene más de 20 % de hidrato de dióxido de titanio de la forma  $\delta$ , calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , es muy adecuada para muchos sectores de utilización, en especial como agente de adsorción o colector.

Un procedimiento para la preparación de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio o de una mezcla de hidratos de dióxido de titanio que contiene más de 20 % de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , está caracterizado porque se hidroliza por calentamiento una solución de sulfato de titanio, con un contenido de  $TiO_2$  de 150 g/l, una proporción molar de  $TiO_2$  a ácido sulfúrico libre de 1:1 a 1:2, un contenido de hierro divalente de 0 a 1 g de Fe por g de  $TiO_2$ , y eventualmente un contenido de titanio trivalente, eventualmente se separa hidrato de dióxido de titanio precipitado, el hidrato de dióxido de titanio que se encuentra distribuido coloidalmente en la solución se flocula por adición de un ácido monobásico o de sus sales, y se separa el hidrato de dióxido de titanio floculado, eventualmente junto con hidrato de dióxido de titanio precipitado, no separado antes de la floculación, se lava con agua para la eliminación de hierro y de otros componentes ajenos, y eventualmente se seca.

Otro procedimiento para la preparación de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio o de una mezcla de hidratos de dióxido de titanio que contiene más de 20 % de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , está caracterizado porque una solución

de sulfato de titanio, con un contenido de  $TiO_2$  de 120 a 250 g/l, una proporción molar de  $TiO_2$  de ácido sulfúrico libre de 1:1 a 1:2, un contenido de hierro divalente de 0 a 1 g de Fe por g de  $TiO_2$ , y eventualmente un contenido de titanio trivalente, se hidroliza por calentamiento en presencia de gérmenes de hidrato de dióxido de titanio según la reivindicación 1ª, eventualmente se separa el hidrato de dióxido de titanio precipitado, el hidrato de dióxido de titanio que se encuentra distribuido coloidalmente en la solución de flocula por adición de un ácido monobásico o de sus sales, y se separa el hidrato de dióxido de titanio floculado, eventualmente junto con hidrato de dióxido de titanio precipitado, no separado antes de la floculación, se lava con agua para la eliminación de hierro y de otros componentes ajenos, y eventualmente se seca.

La ventaja del modo de procedimiento mencionado en último lugar consiste en que en el caso de emplearse gérmenes de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, se puede partir de soluciones con un contenido de titanio más elevado que sin el empleo de tales gérmenes. En especial se puede partir entonces de soluciones como las que son habituales en la preparación de pigmentos.

Los gérmenes de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio son preparados, por ejemplo, llevando a una parte de la solución de sulfato de titanio de partida, de un modo adecuado, por ejemplo por dilución, a la composición postulada en la reivindicación 3ª, e hidrolizándola por calentamiento, separando el hidrato de dióxido de titanio primeramente precipitado, que posee estructura de anatasa, floculando el hidrato de dióxido de titanio que se encuentra en la solución

todavía distribuido coloidalmente, por adición de un ácido monobásico o de sus sales, y separando desde la solución el hidrato de dióxido de titanio floculado, que posee estructura  $\delta$ , y lavándolo eventualmente con agua.

5           No obstante, los gérmenes de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio pueden ser empleados también en forma de la solución coloidal, como se presenta en el caso de la hidrólisis de una solución de sulfato de titanio para la preparación de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, después de separación del hidrato de dióxido de titanio primeramente precipitado, consistente en hidrato de anatasa, antes de la adición del ácido monobásico o de su sal.

15           El germen deberá ser empleado por lo general en una cantidad de 2 a 20%, calculado como  $TiO_2$  y referido al contenido de  $TiO_2$  en la solución de sulfato de titanio.

20           El germen puede ser añadido a la solución de sulfato de titanio antes de la hidrólisis, o puede ser empleado en etapas anteriores del procedimiento, por ejemplo en la disgregación o en la disolución de la torta de disgregación.

25           La solución de sulfato de titanio puede ser obtenida de modo conocido, por disgregación con ácido sulfúrico de ilmenita, de otros minerales de titanio, de escorias o concentrados de titanio. Así, se puede partir de una solución de sulfato de titanio, como la que se produce en el marco de la preparación de pigmento de dióxido de titanio según el proceso al sulfato. Eventualmente, antes de su tratamiento se elimina el hierro como sulfato ferroso heptahidratado. Es esencial que la solución de sulfato de titanio  
30           contenga la menor cantidad posible de gérmenes de anatasa.

Esta condición puede ser lograda por medidas adecuadas durante la disgregación, en la disolución de la torta de disgregación, en la reducción y/o en la clarificación de la solución de disgregación. Así, en el caso de la disolución de la torta de disgregación, es ventajoso emplear un ácido diluído. Durante la disolución de la torta de disgregación la temperatura no deberá subir por encima de 60°C, y para la disolución de la torta de disgregación no se debe emplear más líquido del necesario. Para la clarificación se deberán emplear agentes de clarificación que separen por floculación el dióxido de titanio disuelto coloidalmente. Procedimientos adecuados se describen, por ejemplo, en la memoria de patente británica 473 054 y en las memorias de patente de los Estados Unidos 2 413 640 y 2 413 641. Una solución de partida muy bien adecuada se obtiene también clarificando una solución de sulfato de titanio, preparada de modo conocido, con acrilatos de dietilaminoetilo polímeros o con poli(acrilamidas).

La concentración óptima de  $TiO_2$  en la solución de partida se ajusta por lo general al contenido de hierro y al contenido de ácido sulfúrico. En el caso de una solución de partida que tiene 30 g/l de  $Fe^{2+}$  y un contenido total de sulfato, calculado como  $SO_4^{2-}$ , de 250 g/l, así como 0,5 g/l de  $Ti^{3+}$ , la concentración óptima de  $TiO_2$  es de 100 g/l. A partir de tal solución, con la condición previa de que la solución de partida esté prácticamente exenta de gérmenes, eventualmente después de adición de gérmenes de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, se puede obtener el  $\delta$ -hidrato con un rendimiento de hasta 90 %.

En el caso de un contenido de hierro más bajo en

La solución de partida y/o en el caso de una menor proporción de ácido sulfúrico libre a  $TiO_2$  el óptimo de concentración de  $TiO_2$  se desplaza a valores más altos. (Por "ácido sulfúrico libre" se entiende de modo habitual el ácido sulfúrico que en la solución no está combinado con otros cationes diferentes de titanio). Las concentraciones adecuadas pueden ser ajustadas en la disgregación y/o en etapas posteriores del procedimiento, por ejemplo en la separación del sulfato ferroso heptahidratado. Por otra parte el contenido de hierro y el contenido de ácido sulfúrico pueden estar establecidos de antemano por el tipo de material de partida que contiene titanio empleado (ilmenita, escorias que contienen dióxido de titanio, etc).

El contenido de titanio trivalente en la solución, que se forma de modo conocido por reducción de la solución de partida, para excluir con seguridad la presencia de hierro trivalente en la hidrólisis, puede ser de hasta 2 g/l, y en ciertos casos incluso aún superior.

La hidrólisis se realiza por lo general simplemente por calentamiento de la solución hasta la temperatura de ebullición y mantenimiento de esta temperatura; en tal caso, antes de hidrólisis no se añade desde fuera ninguno de los gérmenes habituales, ni se forma en la solución, por ejemplo por mezclado con agua. Antes de la hidrólisis se pueden añadir únicamente gérmenes con estructura de  $\delta$ -hidrato.

La duración del calentamiento se ajusta al contenido de gérmenes de anatasa en la solución, a la composición de la solución y/o al hecho de si después de ello se añaden gérmenes de  $\delta$ -hidrato. Por lo general el rendimiento de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio aumenta con la duración

del calentamiento, pero en ciertas circunstancias otros puntos de vista se oponen a una larga duración del calentamiento, por ejemplo la calidad del producto. Después de la adición de gérmenes de  $\delta$ -hidrato, la solución, antes de la hidrólisis, puede ser dejada inalterada en su composición, o puede ser modificada, por ejemplo por concentración por evaporación o por dilución.

En el caso de soluciones de sulfato de titanio técnicamente habituales, los gérmenes de  $\delta$ -hidrato, ya formados o añadidos, continúan creciendo, incluso fuera del margen de composición analítica de la solución de sulfato de titanio, favorable para la formación espontánea de gérmenes. Puesto que en el caso de la preparación técnica del hidrato de dióxido de titanio a partir de soluciones de disgregación en ácido sulfúrico, por regla general se pasan los márgenes de composición analítica favorables para la formación de  $\delta$ -hidrato, el  $\delta$ -hidrato se forma siempre en pequeñas cantidades. La cantidad, además de depender de la velocidad de formación de gérmenes de  $\delta$ -hidrato y de su velocidad de crecimiento, es dependiente del número, tamaño y velocidad de crecimiento de los gérmenes de anatasa, es decir de la cinética de la formación de hidrato de anatasa como reacción competitiva.

En la hidrólisis se forma con frecuencia en la solución de sulfato de titanio un precipitado, que consiste esencialmente en hidrato de anatasa, mientras que el  $\delta$ -hidrato igualmente formado se encuentra en estado coloidal en la solución. Si se debe obtener una mezcla de hidratos de dióxido de titanio de ambas porciones, el hidrato de anatasa precipitado es separado sólo durante el tratamiento poste-

rior de la solución hidrolizada, después de la floculación del  $\delta$ -hidrato y conjuntamente con éste. Por otra parte, si se quiere obtener el  $\delta$ -hidrato en la forma más concentrada y pura posible, el precipitado de hidrato de anatasa formado se separa entonces de la solución de modo conocido, antes de que el  $\delta$ -hidrato sea floculado. La separación por floculación del  $\delta$ -hidrato se realiza por adición de un ácido monobásico o de sus sales. Especialmente preferido es el ácido clorhídrico, pero también son ventajosos cloruros bien solubles en agua, por ejemplo cloruro sódico. Por regla general es necesario que se añadan aniones monovalentes en una cantidad tal que su concentración en la solución sea de 1,5 a 8, de preferencia 4 a 5 moles/litro.

El lavado del hidrato de dióxido de titanio precipitado se realiza del modo que es habitual en la preparación de pigmentos de dióxido de titanio, pero no es indispensablemente necesaria una etapa de blanqueo.

Una forma ventajosa de realización del procedimiento para la preparación del  $\delta$ -hidrato o de una mezcla de hidratos de dióxido de titanio, que contiene más de 20 % de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , está caracterizada porque el hidrato de dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de adición del ácido monobásico o de sus sales, después de la separación y del lavado es neutralizado con un álcali o amoníaco, y luego eventualmente es lavado de nuevo y/o secado.

Por la neutralización son intercambiados los grupos  $SO_4$  por grupos OH; con ello se elimina el ácido sulfúrico excepto un pequeño residuo; no obstante simultáneamente

Se conserva la estructura característica del  $\delta$ -hidrato. La neutralización se realiza preferentemente en suspensión acuosa. A continuación el hidrato neutralizado puede ser lavado y/o secado. El valor óptimo de pH pretendido por la neutralización depende en cierto grado de las condiciones de preparación del producto y puede ser determinado fácilmente por ensayos. La neutralización puede realizarse tanto antes de un tratamiento posterior del producto, por ejemplo una conformación de pastas, secado y granulación, como también después de éste. El producto neutralizado es especialmente bien idóneo como agente de adsorción o colector.

El hidrato de dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de adición del ácido monobásico o de sus sales, puede ser espesado por sedimentación, antes de la separación de la solución. Otra forma ventajosa de realización del procedimiento consiste en que antes de separar desde esta solución el hidrato de dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de adición del ácido monobásico o de sus sales, se añade un agente de floculación. El agente de floculación debe ser activo en la solución fuertemente ácida. Como agente de floculación son adecuadas para este fin por ejemplo, las poli(acrilamidas) comerciales. El agente de floculación se añade preferentemente a la suspensión espesada por sedimentación. Una suspensión así tratada se puede filtrar fácilmente, y el hidrato de dióxido de titanio separado se puede lavar fácilmente.

Para su utilización como agente de adsorción es conveniente granular el  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio o la mezcla de hidratos de dióxido de titanio, después de su

separación desde la solución. La granulación puede realizarse de modo conocido de por sí, antes o después del secado, otorgándose la preferencia a la granulación antes del secado. La granulación puede realizarse, por ejemplo, conformando el producto, por ejemplo por extrusión a través de una placa perforada, para formar una pasta, o secándolo por atomización. Es esencial que la pasta no esté sometida durante largo tiempo a intensas fuerzas de cizallamiento, porque de este modo se perjudican las propiedades mecánicas del granulado.

Otra forma de realización de la invención está caracterizada porque, antes del secado del hidrato de dióxido de titanio o de la mezcla de hidratos de dióxido de titanio, se añaden sustancias sólidas, inorgánicas u orgánicas, insolubles en ácidos, en una cantidad de hasta 70 por ciento en peso, referido a la mezcla total obtenida en tal caso, y a continuación toda la mezcla obtenida se seca, eventualmente después de granulación. Con ello se pueden mejorar las propiedades mecánicas y/o las propiedades de adsorción del

$\delta$ -hidrato de dióxido de titanio o de un agente de adsorción que contiene este hidrato, y/o la cinética de la adsorción. La adición de las sustancias sólidas puede realizarse antes de la precipitación, floculación, neutralización o secado del hidrato de dióxido de titanio o de la mezcla de hidratos de dióxido de titanio. Son adecuados, por ejemplo, materiales de carga, como los que se emplean en pinturas, u otras sustancias de gran superficie (véase Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 3ª edición, tomo 13º (1962) páginas 814 a 821, y "Chemische Technologie" editada por K. Winnacker y L. Küchler, 3ª edición, tomo 2 (1970), pági-

nas 539 a 545). Como ejemplos se mencionarán kieselgur. (tierra de infusorios), mica, polvo de amianto y carbón activo.

5 El  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio o una mezcla de hidratos de dióxido de titanio que contiene más de 20 % de  $\delta$ -hidrato de dióxido de titanio, calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , tiene una sobresaliente capacidad de adsorción.

10 Puede ser empleado en especial como agente de adsorción o colector para la obtención de uranio y/o de otros elementos, a partir de soluciones acuosas diluidas que contienen estos elementos.

15 Se ha encontrado que el  $\delta$ -hidrato es superior a los hidratos de dióxido de titanio conocidos hasta ahora, en lo que se refiere a su capacidad específica de adsorción. Por consiguiente, es sobresalientemente adecuado como colector de uranio en el caso de su obtención a partir de agua de mar.

Por los ejemplos siguientes se ilustra más detalladamente la invención:

20 Ejemplo 1

25 En un recipiente revestido con mampostería, y provisto de serpentines de calefacción chapados con plomo y de un agitador chapado con plomo, de 1000 litros de capacidad, se dispusieron previamente 200 litros de una solución de disgregación de ilmenita, liberada de la mayor parte del hierro por separación de sulfato ferroso heptahidratado, que contenía 150 g/l de  $TiO_2$ , 45 g/l de  $Fe^{2+}$ , 375 g/l de sulfato total, calculado como  $SO_4$ , así como 0,75 g/l de  $Ti^{3+}$ ,  
30 y se diluyó con agua hasta 300 litros. La solución tenía en-

tonces la composición analítica indicada en la página 7.

Después, con agitación, el contenido del recipiente se calentó indirectamente a ebullición con vapor, que se condujo a través de los serpentines de calefacción, y se mantuvo durante alrededor de 30 minutos en el punto de ebullición.

Después se interrumpió la aportación de vapor, y la mezcla se diluyó a 600 litros con agua fría, descendiendo la temperatura a 62°C. En la solución de disgregación no se podía evitar la presencia de una pequeña cantidad de gérmenes de anatasa, por lo que en la hidrólisis se formó una cierta cantidad de hidrato de anatasa, que sin embargo sólo representaba aproximadamente 5 % de la cantidad total de  $TiO_2$ . Este hidrato de anatasa se sedimentó después de dejar en reposo la solución durante alrededor de 70 horas. La solución que sobrenadaba, sólo débilmente turbia, de color pardo, que contenía el  $\delta$ -hidrato en distribución coloidal, en una cantidad de aproximadamente 50 % de la cantidad total de dióxido de titanio, se sifonó. En otro recipiente revestido con mampostería, provisto de agitador recubierto de caucho vulcanizado, de 1000 litros de capacidad, se mezclaron 500 litros de esta solución con agitación y en un intervalo de 60 minutos, con 400 litros de ácido clorhídrico al 30 por ciento. Con ello se separó por floculación el  $\delta$ -hidrato, y por reposo durante la noche y sifonado de la suspensión madre que sobrenadaba se pudo espesar a un contenido de sustancias sólidas aproximadamente cuatro veces mayor. En esta suspensión se introdujeron con agitación, inmediatamente antes de la filtración, 20 ml/litro de solución acuosa al 2 por ciento de una poli-(acrilamida) comercial (Tiofloc B 21 de Allied Colloids Ltd). El  $\delta$ -hidrato pudo ser filtrado y lavado sin dificultades.

La torta de filtración, lavada hasta quedar exenta de hierro, se empastó con agua en frío para formar una suspensión bien agitable, y se mezcló lentamente con lejía de sosa al 10 por ciento hasta un valor de pH de 7,0. Después de un tiempo adicional de agitación de 10 minutos el valor del pH se volvió a ajustar a 7,0 por una nueva adición de lejía de sosa. Entonces la suspensión estaba bien floculada y se pudo filtrar y lavar sin dificultades, sin adición de agentes de floculación. La pasta obtenida de este modo se conformó a la forma de cordones en una prensa provista de un disco perforado (diámetro de los agujeros 5 mm), y se secó durante aproximadamente 12 horas a 110°C. Después los cordones se trituraron para formar un granulado con un diámetro de partículas de aproximadamente 3,5 mm. Como consecuencia de la conformación previa, en este caso se formó sólo un poco de porción fina. Se obtuvieron aproximadamente 10,5 kg de hidrato de dióxido de titanio seco, con un contenido de  $TiO_2$  de aproximadamente 75 %, lo que correspondía a aproximadamente 26 %, referido a la cantidad de dióxido de titanio en la solución de partida.

Una investigación por difracción de rayos X puso de manifiesto que en el producto obtenido no se podía detectar ningún reflejo de anatasa, y por consiguiente que el producto consistía prácticamente en  $\delta$ -hidrato puro.

#### Ejemplo 2

Se partió de la misma solución de disgregación de ilmenita que en el ejemplo 1. Una parte de esta solución (30 litros) se diluyó con agua hasta 100 g/l de  $TiO_2$  como se describió en el ejemplo 1, se calentó a ebullición y se

mantuvo durante 20 minutos en el punto de ebullición. Después de ello aproximadamente un 30 % del titanio existente en la solución se había hidrolizado para formar  $\delta$ -hidrato.

5                    La otra parte de la solución de disgregación se concentró por evaporación en vacío hasta un contenido de 250 g/l de  $TiO_2$ . 100 litros de esta solución concentrada por evaporación se mezclaron con la mezcla de reacción que contenía  $\delta$ -hidrato, obtenida a partir de la primera parte de la solución de disgregación de ilmenita, la mezcla se calentó a ebullición con agitación y se mantuvo durante 10 60 minutos en el punto de ebullición. Después de ello estaba hidrolizado aproximadamente un 30 % del  $TiO_2$  presente en total, a saber 25 % en forma de  $\delta$ -hidrato y 5 % en forma de hidrato de anatasa. 15

                  La mezcla de reacción se diluyó con agua hasta 600 litros, descendiendo la temperatura a menos de 50°C. La separación del hidrato de anatasa así como la floculación y el aislamiento del  $\delta$ -hidrato se realizaron de igual modo que en el ejemplo 1. Tampoco en el producto aquí obtenido se podía detectar ningún reflejo de anatasa, sino sólo los reflejos del  $\delta$ -hidrato. 20

REIVINDICACIONES

5

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

10

15

20

25

30

16049

1ª.- Procedimiento para la preparación de hidrato de dióxido de titanio o de una mezcla de hidratos de dióxido de titanio, que contiene más de 20 % de hidrato de dióxido de titanio, calculado como  $TiO_2$  y referido a la cantidad total de  $TiO_2$ , el cual hidrato de dióxido de titanio tiene una estructura especial y cuyo diagrama de difracción de rayos X, obtenido mediante radiación  $Cu - K \alpha$ , presenta máximos principales a  $2 \theta = 24,6 \pm 0,4^\circ$  y  $48 \pm 0,4^\circ$ , caracterizado porque una solución de sulfato de titanio, con un contenido de  $TiO_2$  de 120 a 250 g/l, una proporción molar de  $TiO_2$  a ácido sulfúrico libre de 1:1 a 1:2, un contenido de hierro divalente de 0 a 1 g de Fe por cada g de  $TiO_2$ , y eventualmente un contenido de titanio trivalente, se hidrata por calentamiento en presencia de gérmenes de hidrato de dióxido de titanio eventualmente se separa el hidrato de dióxido de titanio precipitado, se flocula el hidrato de dióxido de titanio que se encuentra distribuido coloidalmente en la solución por adición de un ácido monobásico o de sus sales, y se separa el hidrato de dióxido de titanio floculado, eventualmente junto con el hidrato de dióxido de titanio precipitado, no separado antes de la floculación,

se lava con agua para la eliminación de hierro y de otros componentes ajenos, y eventualmente se seca.

2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1ª, caracterizado porque se hidroliza por calentamiento una solución de sulfato de titanio, con un contenido de  $TiO_2$  de hasta 150 g/l, una proporción molar de  $TiO_2$  a ácido sulfúrico libre de 1:1 a 1:2, un contenido de hierro divalente de 0 a 1 g de Fe por cada g de  $TiO_2$ , y eventualmente un contenido de titanio trivalente, eventualmente se separa el hidrato de dióxido de titanio precipitado, se flocula el hidrato de dióxido de titanio que se encuentra distribuido coloidalmente en la solución, por adición de un ácido monobásico o de sus sales, y se separa el hidrato de dióxido de titanio floculado, eventualmente junto con el hidrato de dióxido de titanio precipitado, no separado. antes de la floculación, se lava con agua para la eliminación de hierro y de otros componentes ajenos, y eventualmente se seca.

3ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª y 2ª, caracterizado porque el hidrato de dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de la adición del ácido monobásico o de sus sales, después de la separación y del secado se neutraliza con un álcali o amoníaco, y luego eventualmente se lava de nuevo y/o se seca.

4ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 3ª, caracterizado porque el hidrato de dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de adición del ácido monobásico o de sus sales, se espesa por sedimentación antes de su separación desde la solución.

5ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque antes de separar el hidrato de

dióxido de titanio presente en forma floculada en la solución después de adición del ácido monobásico o de sus sales, a partir de esta solución, se añade un agente de floculación.

5

6ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque se granulan el hidrato de dióxido de titanio o la mezcla de hidratos de dióxido de titanio, después de su separación de la solución.

10

7ª.- Procedimiento según las reivindicaciones 1ª a 6ª, caracterizado porque, antes del secado, se añaden al hidrato de dióxido de titanio o a la mezcla de hidratos de dióxido de titanio sustancias sólidas, inorgánicas u orgánicas insolubles en ácidos, en una cantidad de hasta 70 por ciento en peso, referido a la mezcla total obtenida de este modo, y a continuación se seca la mezcla total resultante, eventualmente después de granulación.

15

8ª.- Procedimiento para la preparación de hidrato de dióxido de titanio o de una mezcla de hidratos de dióxido de titanio.

20

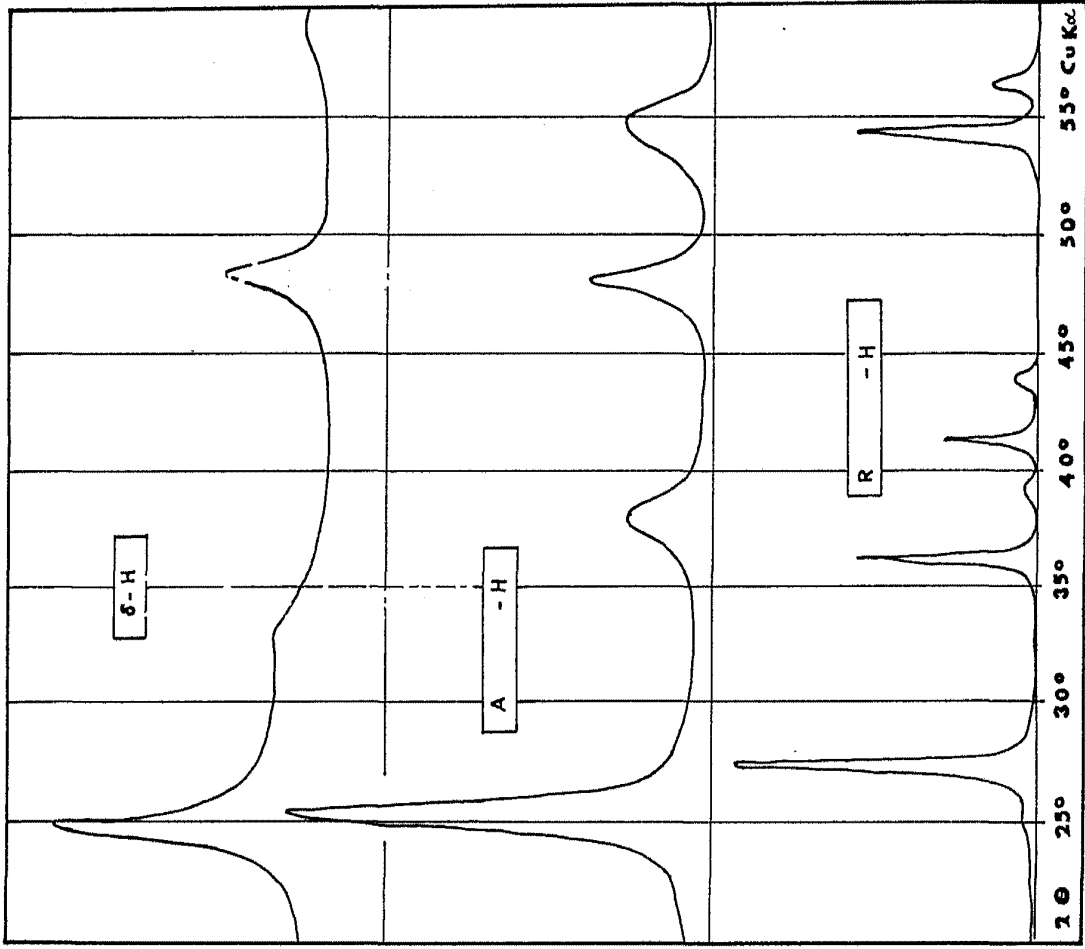
Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y para los fines que se han especificado.

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

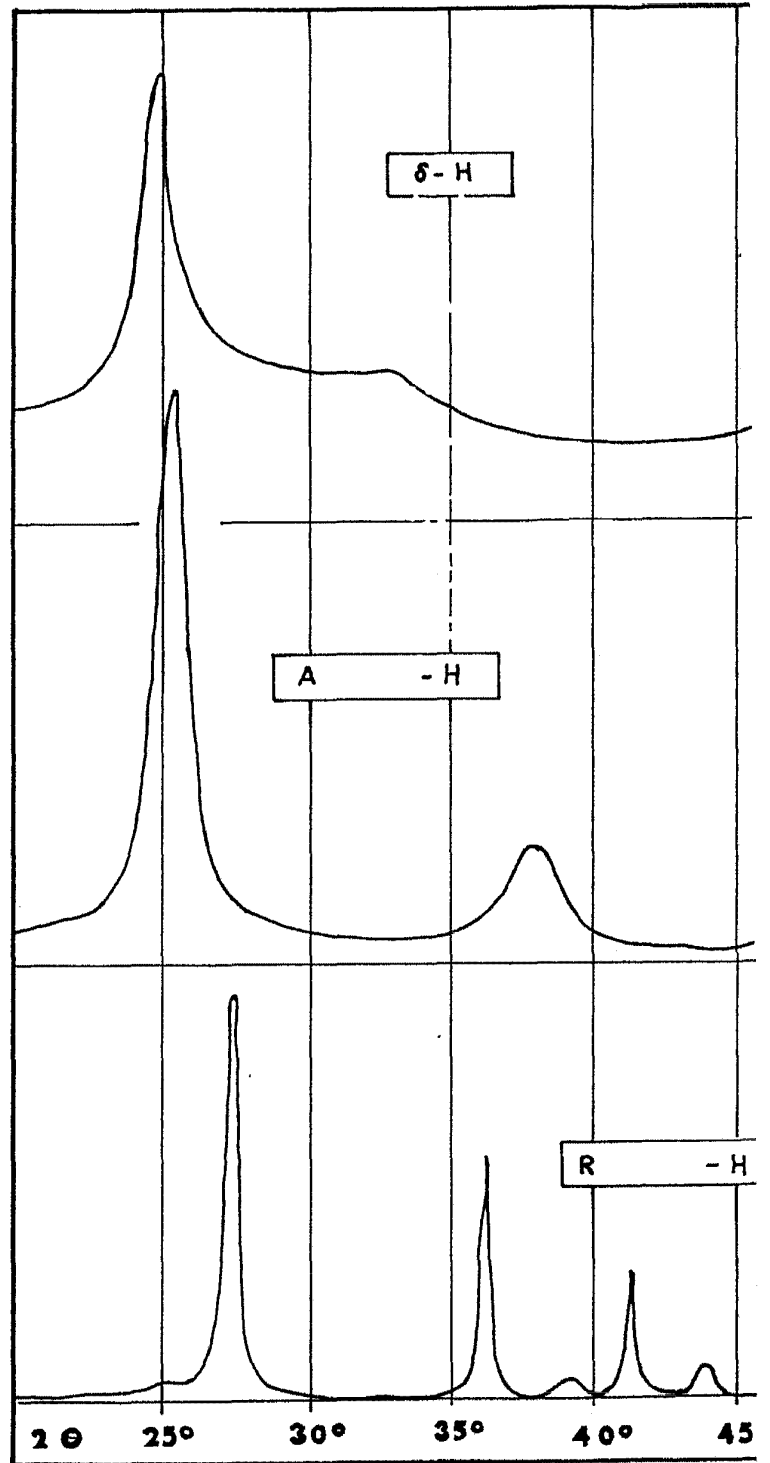
Madrid, 27.ABR.1979

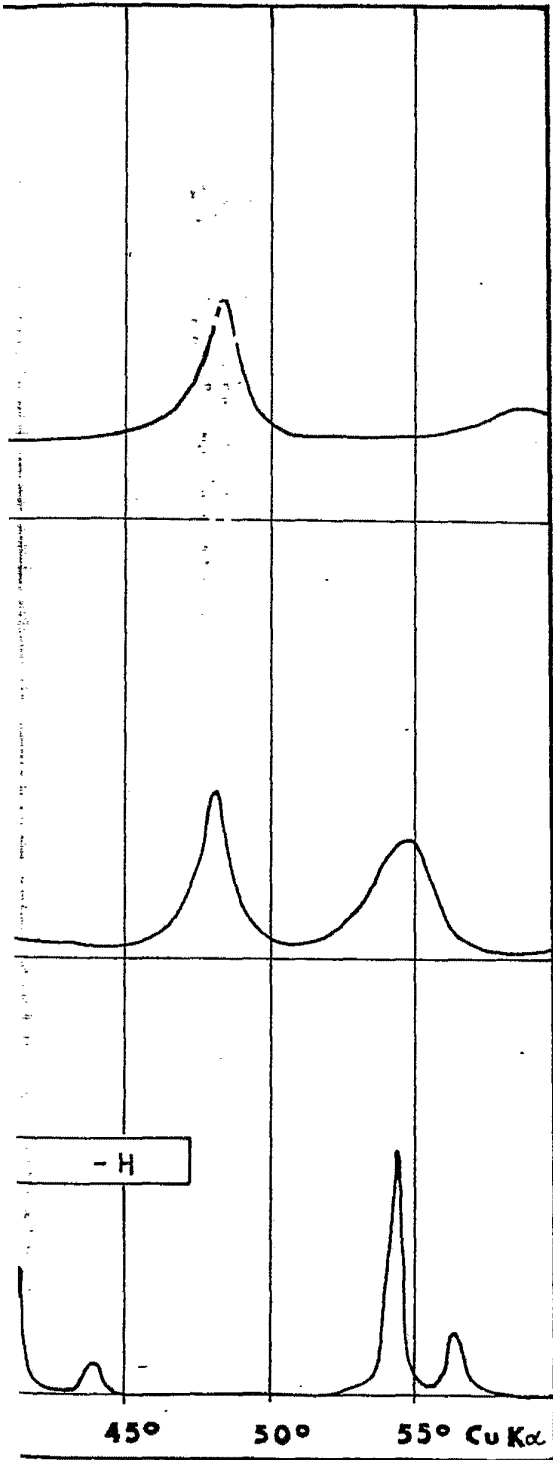
P. A.

Oscar de Elzaburu  
Por Poder.



Oscar del Elzaburu  
Pat. F. Ger.





Oscar de Elzaburu  
Por Fidej.  
*[Signature]*