

PROCESO PARA LA PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE TITANIO Y DIÓXIDO DE TITANIO OBTENIDO MEDIANTE EL MISMO

CAMPO DE LA INVENCION

5 La invención se refiere a un proceso para la producción de dióxido de titanio con una fracción de a lo sumo 10% (numérico) de cristalitos con un tamaño de menor que 100 nm, así como el dióxido de titanio obtenido mediante este proceso.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

En la producción de dióxido de titanio utilizando el proceso de sulfato, las materias
10 primas que contienen dióxido de titanio (escoria, ilmenita) se secan y se muelen y después de
digieren con ácido sulfúrico concentrado. La reacción entre las materias primas y el ácido
sulfúrico concentrado se lleva a cabo en lotes en recipientes de reacción recubiertos. Durante
la reacción de digestión, casi todos los óxidos de metal presentes en las materias primas que
reaccionan con ácido sulfúrico se transforman en los sulfatos de metal correspondientes.
15 Después de la reacción, una masa sólida (torta de digestión) permanece la cual se disuelve
con agua y/o se diluye con ácido sulfúrico.

Esta solución de digestión, que es conocida como licor negro, está completamente
libre de los componentes no disueltos (residuos de digestión, ganga) por procesos de
sedimentación y/o filtración. Además en el proceso, una suspensión de ácido metatitánico se
20 produce de la solución de digestión sin sólidos por hidrólisis. El ácido metatitánico se puede
suministrar al proceso corriente abajo mediante el lavado, blanqueado, y si es apropiado,
tratamiento de sal, así como filtración.

Los residuos de digestión que se precipitan durante los procesos de separación de
sólidos/líquidos como sedimento torta de filtración se trituran con agua y/o se diluyen con
25 ácido sulfúrico y se vacían después de la neutralización, usualmente con suspensión de
hidróxido de calcio y filtración fresca.

Los procesos para la producción de estos dióxidos de titanio se conocen en la técnica
anterior. Un proceso para la producción de anatasa con cristales grandes utilizando cristales
de semilla agregados se ha descrito en GB 2 247 009. Se ha descrito proceso alternativos en
30 EP 0 772 905 y EP 0 782 971. Sin embargo, estos procesos todos se complican para el
control y no pueden producir confiablemente una anatasa con la estabilidad deseada de color.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

El objeto de la invención es superar las desventajas de la técnica anterior y también en
particular proporcionar un proceso para la producción de dióxido de titanio utilizando el
35 proceso de sulfato que puede de una manera simple producir un dióxido de titanio con una
proporción baja de cristalitos primarios con una dimensión de a lo sumo 100 nm.

Como un ejemplo, el proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo de la

siguiente manera: las materias primas que contienen dióxido de titanio (escoria, ilmenita) se secan y se muelen y después se digieren con ácido sulfúrico concentrado (por ejemplo H_2SO_4 al 90%). Después de un período de maduración de varias horas, por ejemplo, la masa sólida obtenida de la digestión de la materia prima de dióxido de titanio se disuelve en agua, por ejemplo con agua de retorno acidificada. Los componentes insolubles se separan en un clarificador. La solución que contiene titanio clarificada de la descarga del clarificador está libre del sólido restante en las prensas de filtración.

El hierro trivalente disuelto se transforma en la forma divalente al agregar hierro de escoria, debido problemáticamente, a que el Fe^{2+} se precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$ junto con el ácido metatitánico y entonces se absorbería en el mismo. Dependiendo del contenido de Fe, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se precipitan después del enfriamiento y se remueve del sistema.

En la hidrólisis subsecuente, el ácido metatitánico, un precursor de dióxido de titanio, se precipita como un sólido de la solución clarificada por calentamiento y agua de adición. Ventajosamente, durante la hidrólisis, de acuerdo con la invención no se agregan semillas de cristalización y las semillas se forman in situ de acuerdo con Blumenfeld. En la técnica anterior, es sabido hidrolizar el sulfato de titanilo a fin de precipitar el óxido de titanio hidratado, ya sea al agregar cristales de semilla (proceso “Mecklenburg”) o al inducir los cristales de semilla dentro de la solución al agregar agua (proceso “Blumenfeld”).

El ácido metatitánico precipitado durante la hidrólisis está en la forma de una suspensión. En una modalidad, la suspensión de partículas de óxido de titanio con la fórmula $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 \leq x \leq 1$) puede ser ácido metatitánico con la fórmula $\text{TiO}(\text{OH})_2$. Otras formas hidratadas tal como ácido ortotitánico se transforman en ácido metatitánico por la escisión de H_2O .

Esta “suspensión de dióxido de titanio” formada por esta suspensión de hidrato de óxido de titanio y/o partículas de dióxido de titanio hidratadas con la fórmula general $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ en la cual ($0 \leq x \leq 1$), o mezclas de los mismos, tiene de manera preferente las siguientes propiedades:

- un contenido de Ti, expresado como dióxido de titanio, de 50 – 400 g de TiO_2/l ,
- un tamaño de partícula medio de 20 nm – 1000 nm, de manera preferente 20 nm – 500 nm, particularmente de manera preferente 50 nm – 200 nm, más particularmente de manera preferente 50 – 150 nm,
- un área superficial específica para las partículas de 200 – 500 m^2/g , de manera preferente 200 – 400 m^2/g , particularmente de manera preferente 300 – 400 m^2/g (medido después del secado a 105 °C durante al menos 120 minutos, utilizando porosimetría N_2 , BET de 5 puntos),
- un volumen de poro total para las particular de $> 0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$, de manera preferente $> 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$, particularmente de manera preferente $> 0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ (medido después del secado a

105 °C por al menos 120 minutos, utilizando porosimetría N₂, BET de 5 puntos),

- las fases cristalinas de las partículas, después del secado a 105 °C durante al menos 120 minutos, están en la fase de anatasa. Después de restar un fondo lineal, la relación de la altura de la reflexión más intensa de la estructura de anatasa (reflexión (101)) a la altura de la reflexión más intensa de la estructura de rutilo (reflexión (110)) es al menos 20:1, de manera preferente al menos 40:1. De manera preferente, el análisis XRD se llevó a cabo como se describe en la sección del texto titulado "Métodos" en la descripción proporciona exclusivamente reflexiones de una estructura de anatasa.

El ácido metatitánico formado de esta manera puede contener ácido sulfúrico libre así como enlazado, en donde las porciones cristalinas de los compuestos de titanio-oxígeno que lo contiene, como se menciona en lo anterior, están en la forma de cristal de anatasa y tienen una dimensión de cristalito primario típica de aproximadamente 5-15 nm.

El ácido metatitánico se filtra y se lava en tanques de lavado. La torta de filtración pastosa se filtra y se lava nuevamente después de un tratamiento intermedio.

Después de limpiar el ácido metatitánico, se agregan agentes auxiliares a la suspensión de este producto intermedio antes de la calcinación; estos agentes auxiliares controlan el crecimiento de los cristales así como la contra-formación de rutilo a algún grado.

De acuerdo con la invención, los componentes alcalinos se agregan como los agentes auxiliares, en particular uno o más componentes de potasio, así como componentes de fósforo, en fosfatos particulares. Los componentes de potasio también se pueden reemplazar por un componente de sodio o una mezcla de los dos.

El componente de fósforo se puede agregar en la forma de ácido fosfórico o en la forma de compuesto de fosfato soluble en agua, por ejemplo fosfato de hidrogeno de potasio. Se utiliza en una cantidad de al menos 0.1% en peso, en particular al menos 0.12% en peso y a lo sumo 0.3% en peso, en particular a lo sumo 0.2% en peso, más particularmente de manera preferente en un intervalo de 0.12% a 0.2% en peso de P, expresado en términos de fósforo y expresado como la cantidad de TiO₂ en el producto final de acuerdo con la invención. Los inventores han mostrado que debajo de la cantidad mínima de 0.1% en peso, la formación de rutilo es mayor y arriba de la cantidad máxima, el crecimiento del cristal se inhibe como una función de la temperatura de calcinación.

Los componentes de potasio se agregan en particular en la forma de un compuesto de potasio soluble en agua, por ejemplo como sulfato de potasio o como hidróxido de potasio. El potasio también se puede utilizar como un contraión al grupo fosfato, de modo que el pH del producto final también se puede ajustar (pH 7.0 a 8.5). En este aspecto, de acuerdo con la invención, dependiendo de la cantidad agregada de fósforo, se usa 1200 a 1400 ppm de potasio con respecto a la cantidad de TiO₂.

El ácido metatitánico lavado en las etapas tempranas que se han descrito y tratado

con los componentes alcalinos y de fósforo entonces se deshidratan utilizando equipo de filtración y su suministran al horno de calcinación. Durante la calcinación, el agua de la torta de filtración TiO_2 suministrada se evapora, y el ácido sulfúrico que aún se adhiere de la digestión se descompone y se expulsa.

5 La calcinación del material de partida, que esta usualmente a temperatura ambiente, se lleva a cabo hasta que se alcanza una temperatura constante, en una temperatura de al menos 940°C , en particular al menos 960°C y menor que 1020°C , en particular menor que 1010°C , en particular en el intervalo de 970°C a 990°C . La calcinación se continua en una temperatura constante por un período de tiempo que depende de la temperatura de
10 calcinación, hasta que las cristalitos primarios, alcanzan el tamaño deseado X_{50} (tamaño de cristalito primario medio con 50% más pequeño y 50% más grande que el valor medio X_{50}) de al menos 160 nm, en particular al menos 200 nm, y de manera preferente menor que 300 nm, y el TiO_2 calcinado contiene una proporción de menor que 1.5% en peso de rutilo con respecto al peso de las partículas. El periodo de tiempo para calcinación es usualmente 40 a 300
15 minutos en el intervalo de temperatura constante mencionado en lo anterior.

Los inventores han mostrado que debido a las impurezas en las materias primas, en particular niobio, que no se pueden lavar, el producto de anatasa se vuelve más azul y más azul con temperatura de calcinación creciente debido a que, a fin de compensar el niobio pentavalente, se presenta una reducción de Ti^{4+} para formar el Ti^{3+} azul. Para compensar el
20 color, de acuerdo con la invención, se agrega un componente de aluminio. La adición puede estar en la forma de sulfato de aluminio o hidróxido de aluminio, y la cantidad agregada es al menos 1 ppm, en particular al menos 10 ppm y a lo sumo 1000 ppm, en particular a lo sumo 500 ppm de Al, expresado como Al y con respecto a la cantidad de TiO_2 . Las cantidades más allá de 1000 ppm inhiben el crecimiento de cristales y entonces ya no proporcionan las
25 propiedades deseadas para la misma temperatura. Una relación en peso de Al_2O_3 a Nb_2O_5 de entre 0.17 y 0.74 se ha mostrado que es ventajoso.

La temperatura de calcinación en cooperación con los agentes auxiliares agregados proporciona un producto con las propiedades deseadas con respecto al tamaño de la cristalito primario, en particular el área superficial específica, proporción de las cristalitos con una proporción de a lo sumo 10% (numérico) con una dimensión de menor que 100 nm
30 (nanofracción) y color.

De esta manera, de acuerdo con la invención, se puede obtener un TiO_2 en partículas, que puede tener las siguientes propiedades:

- un contenido de TiO_2 de al menos 99% en peso;
- un contenido de anatasa de más de 98%, en particular más de 98.5% en peso;
- un tamaño de cristalito primario X_{50} de al menos 200 nm, y en particular a lo sumo

300 nm (determinado de la distribución numérica);

- una fracción numérica de TiO_2 con un tamaño de cristalito primario de a lo sumo 100 nm de a lo sumo 10% (X_{10}) (determinado al contar estos cristalitos en imágenes TEM o SEM – método Feret);

5 • un área superficial específica de a lo sumo 8 m^2/g , en particular $< 6 \text{ m}^2/\text{g}$ (determinado por mediciones BET);

- 1200 a 2400 ppm de álcali, en particular potasio, con respecto a la cantidad de TiO_2 ;

- un contenido de Al de al menos 1 ppm y a lo sumo 1000 ppm de Al, expresado como Al y con respecto a la cantidad de TiO_2 ;

10 • una relación en peso de Al_2O_3 a Nb_2O_5 en el intervalo de 0.17 a 0.74;

- 0.1% en peso y a lo sumo 0.3% en peso de P, expresado como fósforo y con respecto a la cantidad de TiO_2 en el producto final;

- una proporción de menor que 1.5% en peso, en particular menor que 1% en peso de rutilo, con respecto al peso de las particular.

15 De esta manera, la invención se refiere a un TiO_2 en partículas con las siguientes propiedades:

- un contenido de TiO_2 de al menos 99% en peso;

- un contenido de anatasa de al menos 98% en peso;

20 - un tamaño de cristalito primario X_{50} de al menos 200 nm (determinado de la distribución numérica);

- una fracción numérica de TiO_2 con un tamaño de cristalito primario de a lo sumo 100 nm de a lo sumo 10% (X_{10});

- un área superficial específica de a lo sumo 8 m^2/g (determinado por mediciones BET);

25 - 1200 a 2400 ppm de álcali, en particular potasio, con respecto a la cantidad de TiO_2 ;

- un contenido de Al de al menos 1 ppm y a lo sumo 1000 ppm de Al, expresado como Al con respecto a la cantidad de TiO_2 ;

- una relación en peso de Al_2O_3 a Nb_2O_5 en el intervalo de 0.17 a 0.74; y

- al menos 0.1% en peso y a lo sumo 0.3% en peso de P, expresado como fósforo y con respecto a la cantidad de TiO_2 .

30 Un TiO_2 en partículas como se define en lo anterior con un contenido de anatasa de al menos 98.5% en peso;

Un TiO_2 como se define en lo anterior, con una fracción numérica de TiO_2 con un tamaño de cristalito primario de a lo sumo 100 nm de a lo sumo 8%;

35 Un TiO_2 en partículas como se define en lo anterior, con respecto a un área superficial específica de a lo sumo 6 m^2/g (determinado por mediciones BET);

Un TiO_2 en partículas como se define en lo anterior, con un tamaño de cristalito

primario X_{50} de a lo sumo 300 nm; así como

Un proceso para la producción de TiO_2 en partículas como se define en lo anterior, en el cual el ácido metatitánico que es de manera preferente obtenible utilizando el proceso de sulfato y está en la forma de suspensión, se suplementa con un compuesto alcalino en una cantidad de 1200 a 2400 ppm de álcali, un compuesto de fósforo en una cantidad de al menos 0.1% en peso y a lo sumo 0.3% en peso de P, expresado como fósforo, y un compuesto de aluminio en una cantidad de al menos 1 ppm y a lo sumo 1000 ppm de Al, expresado como Al, en donde todas las cantidades son respectivamente con respecto a la cantidad de TiO_2 , se deshidrata de manera preferente y se seca y después se someta a calcinación en una manera tal que el TiO_2 en partículas se mantiene en una temperatura constante de entre al menos 940°C y a lo sumo 1020°C por un periodo de tiempo hasta que la fracción numérica X_{50} de TiO_2 tenga un tamaño de cristalito primario de al menos 200 nm, el TiO_2 en partículas obtenido después del enfriamiento se somete a un tratamiento de molienda, en particular molienda en seco.

Debido a sus cantidades más pequeñas de tamaños de partícula en el intervalo del nanómetro, el material de TiO_2 de acuerdo con la invención es adecuado para estas aplicaciones en las cuales esta proporción de estos tamaños de partícula se podrían considerar que son inseguras, por ejemplo en el campo de productos alimenticios, productos farmacéuticos, cosméticos y productos para el cuidado para el cuerpo humano, así como en polímeros que se utilizan como empaquetado para productos alimenticios o como fibras. En estas últimas aplicaciones, ventajosamente, el material de TiO_2 de acuerdo con la invención se somete a un tratamiento subsecuente con un compuesto orgánico. La invención por lo tanto también se refiere:

- TiO_2 en partículas como se describe en lo anterior, donde al menos una porción de la superficie de las partículas se ha recubierto con un compuesto orgánico o mezclas del mismo;
- TiO_2 en partículas como se describe en lo anterior, en donde el compuesto orgánico se selecciona de poliglicoles incluyendo polietilenglicoles, polipropilenglicoles, o copolímeros de los mismos, ácidos carboxílicos y sus sales alcalinas, alcoholes polivalentes, incluyendo trimetilolpropano, trimetiloletano, pentaeritritol y neopentilglicol, silanos, siloxanos y derivados de siloxano, aceites de silicona, sales alcalinas de fosfatos, aminoalcoholes, sales de ácido o poli(met)acrílico o copolímeros de poli(met)acrilato (por ejemplo poliacrilatos de sodio, potasio o amonio) o mezclas de éstos, así como:

- TiO_2 en partículas como se describe en lo anterior, en donde la sustancia orgánica se utiliza en una cantidad de 0.01% a 8% en peso, particularmente de manera preferente 0.05% a 4% en peso, más particularmente de manera preferente 0.1% a 1.5% en peso, con respecto al peso total del TiO_2 en partículas.

Sección experimental

Descripción de los métodos de medición utilizados

Determinación del tamaño de partícula medio

A fin de determinar el tamaño de partícula medio del óxido de titanio con la fórmula general $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ en la cual $0 < x \leq 1$, la “suspensión de óxido de titanio” se diluyó inicialmente en una solución de 1 g de Calgon/l de agua desionizada a fin de producir una

5 concentración de aproximadamente 0.4 g de TiO_2 en 60 ml de solución. La suspensión de “óxido de titanio” diluida de esta manera se dispersó inicialmente durante 5 minutos en un baño de ultrasonido (por ejemplo, Sonorex Super RK106, de Bandelin) con agitación, y después se dispersó durante 5 minutos con una saliente de ultrasonido (Sonifier W-450 de Branson con un refuerzo de oro para refuerzo de amplitud y una bocina de $\frac{3}{4}$ pulgadas). La

10 distribución de tamaño de partículas se determinó por medio de un espectrómetro de correlación de fotones utilizando el Software Zetasizer Advanced, por ejemplo el Zetasizer 1000HSA, de Malvern. Se llevó a cabo una medición con adquisición multimodal en una temperatura para la medición de 25°C. El tamaño de partícula medio d_{50} dado fue el valor d_{50} para la distribución del volumen, que corresponde a la distribución de masa con la densidad

15 tomada en cuenta.

Determinación de fase y tamaño de cristalito de acuerdo con Scherrer

A fin de determinar la fase de cristal (identificación de fase), se registró un difractograma de rayos X. En él, las intensidades de acuerdo con la relación Bragg de los rayos X deflexionados por los planos de rejilla de un cristal se midieron contra el ángulo de

20 deflexión 2 teta. Una fase tiene un diagrama de difracción de rayos X típico.

Medición y análisis

El material que se investiga se pintó en el soporte de preparación con la ayuda de un portador de objeto. Los datos de difractometría de polvo se analizaron con la ayuda de la base de datos de difractometría de polvo JCPDS. La fase se identificó cuando el diagrama de

25 difracción medido coincidió con el patrón registrado de los puntos.

Las condiciones de medición típicas fueron como sigue: 2 teta = $10^\circ - 70^\circ$, medido en paso de 2 teta = 0.02° , período de medición por paso: 1.2 s.

El tamaño de la cristalito se determinó utilizando el método Scherrer de las anchuras semi-altas de la reflexión anatasa en un 2 teta de 25.3° utilizando la siguiente fórmula:

30
$$\text{Cristalito } D = K \cdot l / (S \cdot \cos(\text{teta}))$$

en donde:

cristalito D: tamaño de cristalito [nm]

K: constante de forma = 0.9

teta: ángulo de reflexión medido 2 teta/2

35 S: anchura semi-alta de la reflexión medida

l: longitud de onda del haz de rayos X usado.

Determinación del área superficial específica (método de múltiples puntos) y análisis de

la estructura de poro utilizando el método de adsorción de gas nitrógeno (porosimetría de N₂)

El área superficial específica y la estructura de poro (volumen de poro y diámetro de poro) se determinaron por porosimetría de N₂ utilizando el instrumento Autosorb 6 o 6B de Quantachrome GmbH. El área superficial específica BET (Brunnauer, Emmet y Teller) se determinó de acuerdo con DIN ISO 9277; la distribución del poro se midió de acuerdo con DIN 66134.

Preparación de la muestra (porosimetría de N₂)

La muestra pesada en la celda de medición se secó inicialmente en la estación de calentamiento durante 16 horas bajo vacío. Después, se calentó bajo vacío a 180°C durante aproximadamente 30 minutos. La temperatura entonces se mantuvo durante una hora, aún bajo vacío. La muestra se consideró que había sido desgasada suficientemente cuando se ajustó en el desgasador una presión de 20 – 30 militorr y, después del desacoplamiento de la bomba de vacío, la aguja en el medidor de vacío permaneció estable durante aproximadamente 2 minutos.

Medición/análisis (porosimetría de N₂)

La isoterma de N₂ completa se midió utilizando 20 puntos de adsorción y 25 puntos de desorción. Las mediciones se analizaron como sigue:

Área superficial específica (BET de múltiples puntos):

5 puntos de medición en el intervalo de análisis de 0.1 a 0.3 p/p₀

Análisis de volumen de poro total:

El volumen de poro se determinó de acuerdo con la regla Gurvich (determinación del último punto de adsorción).

El volumen de poro total se determinó de acuerdo con DIN 66134, aplicando la regla Gurvich. De acuerdo con lo que se conoce como la regla Gurvich, el volumen de poro total de una muestra se determina del punto de presión final en la medición de adsorción:

p. presión de adsorción

p₀. presión de vapor saturado de adsorción

V_p. volumen de poro específico de acuerdo con la regla Gurvich (volumen de poro total a p/P₀ = 0.99) alcanzada por el punto de presión de adsorción casi final obtenido de la medición.

Determinación del diámetro del poro medio (diámetro del poro hidráulico): la relación $4V_p/A_{BET}$ se utilizó para el cálculo, que corresponde al “Diámetro del Poro Promedio”. El área superficial específica A_{BET} de acuerdo con ISO 9277.

Determinación del tamaño de la cristalito de muestras de TiO₂ calcinado

El método determina datos dimensionales de cristalitos de pigmento, tal como el número y distribución de volumen, nanofracción, información de la forma y parámetros típicos

tal como X_{10} , X_{50} y X_{90} . Con la ayuda de imágenes de microscopio electrónico, se describieron los bordes de los cristales utilizando una pantalla sensible al tacto. Los datos objetivos obtenidos de esta manera se llevan conjuntamente en una distribución total.

El pigmento se dispersó con un solvente y la suspensión se secó en un soporte. Una imagen SEM y/o TEM se produjo en cuatro ubicaciones diferentes del soporte. Si una nanoclasificación se llevó a cabo de acuerdo con las regulaciones EU, entonces el aumento tenía que ser al menos $V=50000$.

Las imágenes SEM o TEM se analizaron utilizando el software Image Pro Plus con la ayuda de un macro. En este punto, los bordes exteriores de las cristalitas individuales se describen con el estilete, como se puede observar en la Figura 1 – una ilustración del procedimiento de medición y tipos de diámetro.

En total, al menos 500 partículas tienen que ser evaluadas en todas las imágenes. Los datos dimensionados obtenidos de esta manera se analizaron utilizando una hoja de cálculo Excel.

El análisis contiene:

- volumen y distribución numérica del diámetro de cristallito medio (primario) (ECD)
- distribución numérica del diámetro de cristallito más pequeña (primario) (Feret min)
- nanofracción de acuerdo con las regulaciones EC
- datos de distribución X_{10} , X_{50} , X_{90}

A fin de determinar la nanofracción, se determinaron el flanco del diámetro más pequeño (Feret_{min}) y el diámetro medio para los datos del tamaño del cristal (ECD: Equivalente). La calibración se llevó a cabo de las barras de escala de cada imagen individual.

Determinación de titanio, expresado como TiO_2

Determinación del contenido de TiO_2 en pelotillas en polvo prensadas utilizando análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA)

Determinación de Al

El contenido de Al de las pelotillas de polvo prensadas se determinó utilizando análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA).

Determinación de P

El contenido de P de las pelotillas de polvo prensadas se determinó utilizando El análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA).

Determinación de Nb

El contenido de Nb de las pelotillas de polvo prensadas se determinó utilizando El análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA).

Determinación de K

El contenido de K de las pelotillas de polvo prensadas se determinó utilizando El

análisis de fluorescencia de rayos X (XRFA).

Determinación de medición colorimétrica b* (de acuerdo con CIELAB, DIN 6174 o ISO 7724/2)

5 Determinación de mediciones colorimétricas L*, a*, b* utilizando el sistema CIELAB de la medición de los valores de color estándar X, Y, Z de pelotillas en polvo prensadas utilizando el sistema de medición Color Eye 7000A (pelotillas producidas de acuerdo con DIN 5033 T9).

Protocolo de medición: iluminant C, observador estándar 2°, geometría de medición: 45/0

10 La invención se explicará con más detalle por medio de los siguientes Ejemplos Comparativos y Ejemplos.

Ejemplo Comparativo A:

Una solución de sulfato de titanilo que contiene 230 g/l de TiO₂ se obtuvo utilizando el proceso de sulfato conocido para la producción de dióxido de titanio al digerir escoria de titanio en ácido sulfúrico concentrado, después al disolver la torta de digestión obtenida en agua y al
15 separar los residuos no digeridos. En una hidrólisis Blumenfeld subsecuente, ácido metatitánico, un precursor de dióxido de titanio, se precipitó de la solución de sulfato de titanilo como un sólido al calentar a 98°C y al agregar agua caliente. El ácido metatitánico precipitado durante la hidrólisis se lavó en una temperatura de 80°C en filtros de succión con 8l de agua desmineralizada por kg de TiO₂, y después se trató durante 1 hora a 80°C con solución Ti(III)
20 a fin de remover los metales pesados absorbidos y después de lavarlos nuevamente en un filtro de succión con 8 l de agua desmineralizada por kg de TiO₂. Después, la torta de filtración se elutrió con agua a 300 g/l de TiO₂ (ácido metatitánico lavado).

Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂) y 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO₂) se agregó con agitación a 6
25 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de secado a 105°C y después la calcinación se llevó a cabo en lotes cabo durante 90 min a 930°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

30 **Ejemplo Comparativo B:**

Se produjo un ácido metatitánico lavado como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO₂ con agua.

Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO₂) y polvo de hidróxido de
35 aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO₂) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de

secado a 105°C y después la calcinación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 930°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo Comparativo C:

5 Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO₂ en agua.

25% de hidróxido de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO₂) y su polvo de sulfato de aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO₂) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la
10 agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de secado a 105°C y después la calcinación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 930°C en un horno de mufla de laboratorio. El material de calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo Comparativo D:

15 Un ácido metatitánico lavado se introdujo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO₂ con agua.

Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO₂) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la
20 agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de secado a 105°C y después la calcinación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 980°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo Comparativo E:

25 Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO₂ con agua.

Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO₂) y polvo de hidróxido de aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO₂) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la
30 agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 1040°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo Comparativo F:

35 Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO₂, con agua.

Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO₂), 85% de

ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO_2) y polvo de hidróxido de aluminio (1000 ppm de aluminio expresado como TiO_2) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de
5 secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 980°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo Comparativo G:

Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO_2 con agua.

10 Polvo de sulfato de potasio (1100 ppm de potasio expresado como TiO_2), 85% de ácido fosfórico (0.09% en peso de fósforo expresado como TiO_2) y polvo de hidróxido de aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO_2) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de
15 secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 930°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo 1:

Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO_2 , con agua.

20 Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO_2), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO_2) y polvo de hidróxido de aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO_2) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de
25 secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 980°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo 2:

Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO_2 , con agua.

30 25% de hidróxido de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO_2), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO_2) y polvo de hidróxido de aluminio (110 ppm de aluminio expresado como TiO_2) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de
35 secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 980°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Ejemplo 3:

Un ácido metatitánico lavado se produjo como se describe en el Ejemplo Comparativo A y se ajustó a 300 g/l de TiO_2 , con agua.

[Polvo de sulfato de potasio (1650 ppm de potasio expresado como TiO_2), 85% de ácido fosfórico (0.14% en peso de fósforo expresado como TiO_2) y polvo de hidróxido de aluminio (60 ppm de aluminio expresado como TiO_2) se agregaron con agitación a 6 kg de este ácido metatitánico lavado en un tanque de mezclado con un agitador propulsor, la agitación continuó durante 1 hora adicional, el secado se llevó a cabo en un gabinete de secado a 105°C y después la calcificación se llevó a cabo en lotes durante 90 min a 980°C en un horno de mufla de laboratorio. El material calcinado se molió en un molino de chorro espiral.

Tabla 1 – Resumen de las condiciones experimentales

Ejemplo	Componente K	K agregado	Componente P	P agregado	Componente Al	Al Agregado	Temperatura de Calcinación
		[ppm]		[%]		[ppm]	[°C]
A	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	ninguno	0	930
B	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al(OH) ₃	110	930
C	KOH	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al ₂ (SO ₄) ₃	110	930
D	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	ninguno	0	980
E	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al(OH) ₃	110	1040
F	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al(OH) ₃	1000	980
G	K ₂ SO ₄	1100	H ₃ PO ₄	0.09	Al(OH) ₃	110	980
1	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al(OH) ₃	110	980
2	KOH	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al ₂ (SO ₄) ₃	110	980
3	K ₂ SO ₄	1650	H ₃ PO ₄	0.14	Al(OH) ₃	60	980

Tabla 2 - Resultados

Ejemplo	Al ₂ O ₃ /Nb ₂ O ₅	Anatasa	TiO ₂	Tamaño de la cristalito	Nano-fracción	BET	CIE b*
		[%]	[%]	X ₅₀ [nm]	[% <100 nm]	[m ² /g]	
A	-	98.9	99.1	100	49	10.7	0.2
B	0.66	99.1	99.0	98	52	10.8	0.3
C	0.66	98.6	99.0	95	58	11.1	0.3
D	-	98.6	99.2	218	5	5.3	-1.7
E	0.66	97.5	99.1	293	2	3.0	1.2
F	6.00	98.9	98.9	180	17	8.8	1.6
G	0.66	98.0	99.3	237	3	4.8	0.9
1	0.66	98.8	99.0	213	7	5.5	0.7
2	0.66	98.9	99.0	208	4	5.2	0.7
3	0.36	98.7	99.1	215	5	5.4	0.5

Color percibido visual por el observador de polvo de TiO_2 :

CIE b* > 0.5 blanco amarillento

CIE b* 0 a 0.5 blanco neutro

CIE b* < 0 blanco azulado

El producto de acuerdo con la invención se distingue por un tamaño de cristalito con una fracción numérica pequeña de cristalito de a lo sumo 100 nm de a lo sumo 10%, con una sobra caliente, que es de ventaja, en particular con los productos cosméticos.