



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 15 763 T2 2005.03.31

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 194 380 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 15 763.6

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/US00/16355

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 982 051.5

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 01/012555

(86) PCT-Anmeldetag: 14.06.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 22.02.2001

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 10.04.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 10.11.2004

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 31.03.2005

(51) Int Cl.⁷: C01G 23/053

C01B 13/34, C09C 1/36

(30) Unionspriorität:

141057 P 24.06.1999 US

141114 P 24.06.1999 US

500207 07.02.2000 US

503365 14.02.2000 US

(73) Patentinhaber:

Altair Nanomaterials Inc., Reno, Nev., US

(74) Vertreter:

Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FI, FR, GB

(72) Erfinder:

DUYVESTEYN, P., Willem, Reno, US; SPITLER,
Malcome, Timothy, Fernley, US; SABACKY,
James, Bruce, Reno, US; PROCHAZKA, Jan,
Reno, US

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON WÄSSRIGEN TITANTETRACHLORIDLÖSUNGEN ZUR
HERSTELLUNG VON ULTRAFINEM TITANDIOXID

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ultrafeinem Titandioxid oder Titandioxid im Nanogrößenbereich, Teile des Verfahrens und das Produkt des Verfahrens. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Verarbeitung wässriger Titanlösungen zu ultrafeinem Titandioxid. Das Verfahren beinhaltet eine neue Kombination von Verarbeitungsschritten, um auf wirtschaftliche Weise ein ultrafeines Titandioxid von hoher Qualität herzustellen.

Hintergrund der Erfindung

[0002] Titandioxid (TiO_2) zur Verwendung als Pigment kann in jeder der zwei vorherrschenden Formen, Anatas oder Rutil, vorhanden sein und wird in Farben, Papier, Kunststoffen, Keramiken, Tinten usw. verwendet. Titandioxid, das als Pigment verwendet wird, weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 150 bis 250 Nanometer auf und wird im Handel als das führende weiße Pigment betrachtet. Es hat einen außergewöhnlich hohen Brechungsindex, vernachlässigbare Farbe und ist ziemlich inert. Titandioxid mit einer kleineren mittleren Teilchengröße, z.B. im mittleren Teilchengrößenbereich von 10 bis 100 Nanometern, wird kommerziell in Kosmetika und persönlichen Pflegeprodukten, Kunststoffen, Oberflächenbeschichtungen, selbstreinigenden Oberflächen und photovoltaischen Anwendungen eingesetzt. Dieses Titandioxid wird als ultrafeines Titandioxid oder als Titandioxid im Nanogrößenbereich bezeichnet.

[0003] Es gibt mehrere Verfahren zur Herstellung von ultrafeinem Titandioxid, einige davon in kommerzieller Verwendung und einige in der Entwicklung. Einige verwenden wasserfreies Titan-tetrachlorid als Grundlage und verbrennen es in einer Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme oder in einem Plasmabogen.

[0004] GB-481,892 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid mit kristalliner Rutinstruktur, umfassend das Hydrolysieren einer wässrigen Lösung von Titan-tetrachlorid und Calcinieren des Niederschlages, worin die hydrolytische Ausfällung in Gegenwart von negativen, zweiwertigen Ionen veranlasst wird, die sich von einer Substanz ableiten, die der Lösung in einem Anteil von nicht mehr als 0 bis 1 mol pro mol des Titans bezogen auf das Titandioxid, das in der Hydrolyselösung vorhanden ist, zugefügt wird, und worin die hydrolytische Ausfällung in der Abwesenheit von zugefügten, unlöslichem Material, das in der Lösung verteilt sein kann, durchgeführt wird.

[0005] Ein anderes Verfahren verwendet eine Titan-sulfatlösung als Grundlage. In diesem Verfahren

wird das Titandioxid aus der Grundlage in einer kontrollierten Weise ausgefällt, gefolgt von aufeinander folgenden Calcinierungsschritten und einer intensiven Dampfmikronisierung, um Agglomerate, die sich während des Calcinierungsschrittes bilden, aufzubrechen.

[0006] Beide Arten von Verfahren leiden jedoch unter einem Mangel an Kontrolle über die Teilchengrößeverteilung des Produktes sowie der Produktmineralogie. In anderen Worten, obwohl die mittlere Teilchengröße des Titandioxids zwischen 10 bis 100 Nanometern liegen kann, kann die Teilchengrößeverteilung sehr stark variieren. Weiterhin verursacht das Titan-sulfatverfahren eine Anatasform, worin die wasserfreie Chloroxidation eine Rutil-kristallgraphische Modifikation hervorbringt. Daher besteht Bedarf für ein Verfahren, um auf wirtschaftliche Weise ultrafeines Titandioxid mit einer engen Partikelgrößenverteilung und einer bestimmten kristallgraphischen Modifikation, über eine leicht kontrollierbare, mit niedrigen Kosten verbundene, umweltmäßig vernünftigen Route herzustellen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0007] Die vorliegende Erfindung stellt ein wirtschaftliches, hydrometallurgisches Verfahren zur Herstellung von ultrafeinem TiO_2 aus wässrigen Titan-chloridlösungen zur Verfügung. Die Lösungen können aus mehreren Quellen abgeleitet werden, sind aber praktischer Weise aus Mineralerzen und insbesondere Ilmeniterz oder einem Ilmenitmineralkonzentrat abgeleitet. Die Verarbeitung zur Herstellung der Lösungen kann beispielsweise ein Auslaugungs- oder Auflösungsverfahren sein, gefolgt von mehreren Möglichkeiten für die Lösungsaufreinigung. Die Lösung könnte auch mittels Hydratation von wasserfreiem Titan-tetrachlorid hergestellt werden. Die Lösung kann auch aus dem in US 6,375,923 beschriebenen Verfahren abgeleitet werden.

[0008] Die wässrige Titan-chloridlösung umfasst im allgemeinen Wasser, Salzsäure, Titanoxychloride und Titan-chloride. Die Lösungen können in der Zusammensetzung im Hinblick auf den Salzsäuregehalt und den Titangehalt stark variieren.

[0009] Geringere Mengen eines beliebigen chemischen Kontrollmittels können in die Lösung eingeführt werden. Die Lösung wird weiterhin in einen Titan-oxidefeststoff in einem Verfahren umgewandelt, welches die gesamte, kontrollierte Verdampfung der Lösung und die Bildung eines dünnen Filmes aus Titandioxid beinhaltet. Dieses Verfahren wird oberhalb des Siedepunktes der Lösung und unterhalb der Temperatur, wo ein signifikantes Kristallwachstum einsetzt, durchgeführt. Das Wasser und die Salzsäure werden verdampft und die Salzsäure kann zurückgewonnen werden.

[0010] Das Titanoxid wird als nächstes bei einer erhöhten Temperatur calciniert, um eine Kristallisation in Gang zu setzen und zu kontrollieren. Die Konzentration und die Art des chemischen Kontrollmittels sowie die Calcinierungsbedingungen bestimmen die gewünschte Kristallform und Kristallgröße des ultrafeinen Titandioxids.

[0011] Auf die Calcinierung folgend wird das Titanoxid gemahlen oder dispergiert, um das endgültige Titandioxid im Nanogrößenbereich oder ultrafeine Titandioxid mit einer engen Partikelgrößenverteilung zu ergeben.

[0012] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens beinhalten ultrafeines Titandioxid von extrem hoher Qualität aufgrund der engen Teilchengrößenverteilung und leicht kontrollierbarer physikalischer und chemischer Eigenschaften und ein Herstellungsverfahren zu niedrigen Kosten.

[0013] Die vorliegende Erfindung stellt daher ein Verfahren zur Herstellung von Titandioxid im Nanogrößenbereich gemäß Anspruch 1 zur Verfügung.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0014] **Fig. 1** ist ein Flussdiagramm des allgemeinen Aspekts des Verfahrens gemäß der vorliegenden Erfindung.

[0015] **Fig. 2** ist ein Flussdiagramm einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens, beinhaltend Vakuumverdampfung und das Recycling der Gase.

[0016] **Fig. 3** ist eine Rasterelektronenaufnahme eines sphärischen Teilchens von nicht gemahlenem Titandioxid im Nanogrößenbereich, hergestellt gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren, welche 70000-fach vergrößert ist. Eine Menge von 0,16% Phosphorsäure wurde der Lösung als chemische Kontrolle zugefügt.

[0017] **Fig. 4** ist eine Rasterelektronenaufnahme, die einen Querschnitt einer Hülle des Materials, das in **Fig. 3** dargestellt ist, zeigt. Sie ist 140000-fach vergrößert.

[0018] **Fig. 5** ist eine Rasterelektronenmikroaufnahme eines nicht gemahlenen Titandioxids, hergestellt gemäß des erfindungsgemäßen Verfahrens und welches 100000-fach vergrößert ist. Eine Menge von 0,32% Phosphorsäure wurde als chemische Kontrolle zugefügt.

Detaillierte Beschreibung der Erfindung

[0019] Die vorliegende Erfindung ist ein hydrometallurgisches Verfahren zur Herstellung von ultrafeinem

oder "nano-großem" TiO_2 aus einer wässrigen Titanchloridlösung. Solche Lösungen können aus beliebigen Quellen, beinhaltend wasserfreies Titanchlorid, erhalten werden, werden aber bevorzugt aus der Verarbeitung von titanhaltigen Erzen unter Verwendung von Salzsäure erhalten. Unter Bezugnahme auf **Fig. 1** wird das allgemeine erfindungsgemäße Verfahren gezeigt.

Titanchloridlösungen

[0020] Die wässrige Titanchloridlösung umfasst Wasser, Salzsäure, Titanoxychloride und Titanchloride. Die Zusammensetzung der Lösung kann stark im Hinblick auf den Salzsäuregehalt und den Titangehalt variieren. Beispielsweise kann der Gehalt der Zugabelösung von ungefähr 3 Gew.-% Salzsäure bis zu einem so hohen Anteil wie 40 Gew.-% HCl variieren und der Titangehalt kann von so niedrig wie 30 g Titan pro Liter bis so hoch wie 200 g Titan pro Liter variieren.

[0021] Die Quelle der Titanchloridlösung kann aus jedem bekannten Verfahren stammen, in welchem Chlorid während der Verarbeitung von titanhaltigem Material verwendet wird. Beispielsweise kann die Titanchloridlösung aus der Verarbeitung von titanhaltigen Erzen unter Verwendung von Salzsäure abgeleitet werden. Die Lösung kann ebenso durch die Hydratisierung von wasserfreiem $TiCl_4$ hergestellt werden. Zusätzlich kann die Quelle des Titanchlorids eine solche sein, wie sie in US 6,375,923 und US 6,440,383 beschrieben ist.

[0022] Geringe Mengen von chemischen Kontrollmitteln können in die Titanchloridlösung eingeführt werden, um die physikalischen und mineralogischen Eigenschaften des festen Titandioxidprodukts zu kontrollieren, das aus der Umwandlung der Lösungen resultiert. Diese chemischen Kontroll- und Keimmittel können, sind aber nicht darauf beschränkt, die Chloridsalze von Natrium, Kalium, Aluminium, Zinn und Zink sein. Carbonate, Fluoride, Sulfate und weitere geeignete Salze der vorstehend erwähnten Elemente können verwendet werden. Zusätzlich können Phosphorsäure und Phosphatsalze der vorstehend erwähnten Elemente oder eines Metalls verwendet werden. Außerdem kann das chemische Kontrollmittel ausgewählt werden aus einer Anzahl von organischen Zusatzstoffen, die allein oder in Verbindung mit den oben beschriebenen chemischen Kontrollmitteln verwendet werden. Die organische Zusatzstoffe beinhalten, sind aber nicht darauf beschränkt: organische Säuren wie Oxasäure, Citronensäure, Stearinsäure usw.; Salze von diesen organischen Säuren und anorganische Verbindungen; weitere organische Zusatzstoffe, wie Polyacrylate, Glykole, Siloxane und ihre Verbindungen.

Vakuumverdampfung

[0023] Vor oder nach der Zugabe der chemischen Kontroll- und Keimmittel können die Titanchlorid-Zugabelösungen des Verfahrens wahlweise im Hinblick auf den Titangehalt mittels jedem von mehreren Verfahren aufkonzentriert werden. Ein bevorzugtes Verfahren ist durch Vakuumverdampfung, wie in **Fig. 2** dargestellt. Die Lösungen können unter Bedingungen vakuumverdampft werden, bei denen die Bildung von Titandioxid vermieden wird, während überschüssiges Wasser und HCl als Dämpfe entfernt werden.

Hydrolyse

[0024] Die Titanchloridlösungen, die die chemischen Kontrollmittel enthalten, werden in einem Verfahren in einen Titanoxidfeststoff überführt, beinhaltend die Gesamtverdampfung der Lösung und die Bildung eines dünnen Films aus Titandioxid. Dieses Verfahren wird bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Lösung und unterhalb der Temperatur, bei der eine signifikante Kristallisation einsetzt, durchgeführt. Das Verfahren wird außerdem bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunkts der Lösung und unterhalb der Calcinierungstemperatur des Produktes durchgeführt. Die Hydrolyse verdampft sukzessive Teile der Lösung, hydrolysiert das Titan in der Lösung, um Titandioxid zu bilden, und verdampft den Rest der Lösung. Wasser und Salzsäuregas werden verdampft und die Salzsäure kann mittels jeden bekannten Prozesses zurückgewonnen werden.

[0025] Die Verdampfung, Hydrolyse und das Trocknen werden in einer Art und Weise durchgeführt, um die physikalische Form des Oxidproduktes zu kontrollieren. Bevorzugt wird die Hydrolyse mittels Sprühen der Lösung erreicht, während die Lösung bei einer Temperatur im Bereich von 120°C bis 350°C, am meisten bevorzugt im Bereich von 200°C bis 250°C, erhitzt wird. Dieser Prozess wird Sprüh-Hydrolyse genannt. Sprüh-Hydrolyse kann in einem Sprühtrockner bewirkt werden.

[0026] Durch Kontrolle der Verfahrensparameter, beinhaltend Temperatur und chemische Zusammensetzung der Zugbelösungen für die Sprüh-Hydrolyseoperation, können die resultierenden physikalischen und chemischen Eigenschaften des festen Titanproduktes zuverlässig innerhalb eines relativ engen Bereiches kontrolliert werden. Beispielsweise wird das Titanoxid, das aus der Sprüh-Hydrolyse in einem Sprühtrockner resultiert, aus hohlen, dünnfilmigen Kugeln oder Teilen von Kugeln bestehen. Die Abmessungen der Kugeln können über einen weiten Bereich variieren, von weniger als 1 µm bis 100 µm oder mehr im Durchmesser und einer Schalendicke im Bereich von 30 Nanometer bis 1000 Nanometer oder mehr.

[0027] Die Struktur der Schale besteht aus einem amorphen, hydrierten, polymeren Titanoxid, das restliches Chlorid enthält. Ohne an eine bestimmte Theorie gebunden zu sein, wird angenommen, dass die Sprüh-Hydrolyse unter den gegebenen Bedingungen Kugeln bestehend aus einem dünnen Film eines amorphen Feststoffes ergibt, die leicht in nano-großes Rutil, nano-großes Anatas-Titandioxid oder Mischungen daraus überführt werden können, abhängig von den Arten der chemischen Kontrollmittel, die in die Titanchloridzugabelösungen eingeführt werden und von den physikalischen Parametern, die in der Sprüh-Hydrolyseoperation verwendet werden. Sprüh-Hydrolyse hat außerdem den Vorteil der direkten Verarbeitung der Lösung, so dass die Bildung des Titandioxids und die Verdampfung von Wasser und Salzsäure gleichzeitig erreicht wird.

Calcinierung

[0028] Das Titanoxidprodukt, das aus der Sprüh-Hydrolyseoperation resultiert, wird bei einer Temperatur und einer Zeitlänge calciniert, die ausreichen, um das amorphe Oxid in ein Titandioxid der gewünschten Kristallstruktur zu überführen, d.h. ultrafeines Titandioxid. Die Temperatur ist niedrig genug und die Zeit ist ausreichend kurz, um exzessives Kristallwachstum zu limitieren. Calcinierungs-Temperaturen können sich zwischen 450°C bis über 1100°C bewegen. Bevorzugt wird die Calcinierung bei Temperaturen im Bereich von 600°C bis 900°C durchgeführt. Die Zeitspanne der Calcinierung variiert ebenfalls über einen weiten Bereich, von ungefähr 20 min bis zu einem Zeitraum von bis zu 80 Stunden. Bevorzugt liegt die Calcinierungszeit in dem Bereich von ungefähr 30 min bis ungefähr 8 Stunden. Niedrigere Temperaturen erfordern längere Calcinierungszeiten. Das Produkt der Calcinierung ist ein dünner Film, der eine Struktur aus einzelnen Einheiten aufweist, die mittels Mahlen in Teilchen der gewünschten mittleren Größe und Teilchenverteilung gebrochen werden können.

[0029] Während der Calcinierung wird das restliche Chlorid in der amorphen Oxidzugabe als HCl-Gas ausgestoßen, welches zurückgewonnen werden kann.

[0030] Zusätzlich und wahlweise können chemische Kontrollmittel dem amorphen Oxid kurz vor der Calcinierung zugefügt werden, um die Umwandlung des Oxi ds in die gewünschte Kristallstruktur zu fördern und zu kontrollieren, sowie weitere physikalische Eigenschaften wie die Kristallgröße und die Mahlbarkeit. Diese chemischen Kontrollmittel können die Chloridsalze von Natrium, Kalium, Aluminium, Zinn und Zink sein, sind aber nicht darauf beschränkt. Carbonat, Fluorid, Sulfat und weitere geeignete Salze der vorstehend erwähnten Elemente können verwendet werden. Zusätzlich können Phosphorsäure

und Phosphatsalze der vorstehend erwähnten Elemente oder eines Metalls verwendet werden.

[0031] Alternativ können Phosphorsäure und Phosphatsalze der vorstehenden Elemente oder eines Metalls verwendet werden. Außerdem kann das chemische Kontrollmittel ausgewählt werden aus einer Anzahl von organischen Zusatzstoffen, die alleine oder in Verbindung mit den oben beschriebenen chemischen Kontrollmitteln verwendet werden können. Die organischen Zusatzstoffe beinhalten, sind aber nicht darauf beschränkt: organische Säuren wie Oxalsäure, Citronensäure, Stearinsäure etc.; Salze von diesen organischen Säuren und anorganische Verbindungen; andere organische Zusatzstoffe, wie Polyacrylate, Glykole, Siloxane und ihre Verbindungen.

Mahlen und Endbearbeitung

[0032] Nach dem Calcinieren besteht das Titandioxid aus mehr als 99,5 % von entweder ultrafeinem ("nano-großem") Anatas oder ultrafeinem ("nano-großem") Rutil, abhängig von den Bedingungen und chemischen Kontrollmitteln, die in der Sprüh-Hydrolyse und dem Calcinieren verwendet wurden. Nach der Calcinierung wird das Titandioxid gemahlen und dispergiert, um den dünnen Film in einzelne Teilchen zu brechen. Endbearbeitungsschritte können nach Bedarf zugefügt werden.

[0033] Die folgenden Beispiele illustrieren die vorliegende Erfindung, aber schränken sie nicht ein. So weit nicht anderweitig bezeichnet, sind alle Teile und Prozente auf das Gewicht bezogen.

Beispiel 1

[0034] Es wurde eine Lösung, enthaltend 30 g/l Ti und 210 g/l Cl, gemäß dem Verfahrens beschrieben in US Patentanmeldung S.N. 60/141,114 hergestellt. Phosphorsäure wurde in einer Menge entsprechend 0,08 Gew.-% der Menge an Lösung zugefügt. Die Lösung wurde in einen Sprühtrockner gegeben, der aus einer Reaktionskammer bestand, gefolgt von Taschenfiltern und einem HCl-Absorptionssystem. Die Lösung wurde mit einer Rate von 2,25 l/min durch eine atomisierende Scheibe injiziert. Gase aus der Verbrennung von natürlichem Gas, das mit Luft bei 550°C verdünnt wurde, wurden ebenfalls um die Scheibe herum injiziert. Die Austrittstemperatur betrug 250°C und die gesamte Gasflussrate war ungefähr 800 scfm. Die austretenden Reaktorgase wurden durch einen Taschenfilter geschickt, um das TiO₂ Produkt zu sammeln. Das gewonnene Produkt wurde weiterhin bei 920°C für eine Stunde calciniert.

[0035] Rasterelektronenaufnahmen des Produktes nach dem Calcinieren zeigen Kugeln mit einer elementaren Teilchengröße in der Größenordnung von

50 Nanometern und einer Filmdicke in der Größenordnung von 1000 Nanometern.

Beispiel 2

[0036] Es wurde eine Lösung, enthaltend 30 g/l Ti und 136 g/l Cl mittels Auflösen von wasserfreiem, flüssigem TiCl₄ in 3 M HCl und weiterem Verdünnen mit Wasser hergestellt, um die gewünschte Titankonzentration zu erhalten. Phosphorsäure wurde in einer Menge entsprechend 0,16% des Gewichtes der Lösung zugegeben. Die Lösung wurde in einen Sprühtrockner unter denselben Bedingungen, wie in Beispiel 1 erwähnt, gegeben. Das Produkt, das in den Taschenfiltern gewonnen wurde, wurde bei 800°C für 6 Stunden calciniert.

[0037] **Fig. 3** ist eine Rasterelektronenaufnahme des calcinierten Produktes, die 70000-fach vergrößert wurde. Der Durchmesser der gezeigten Teilchen ist ungefähr 1,2 µm. **Fig. 4** ist eine Rasterelektronenaufnahme desselben Produktes, welche die Kante einer Schale zeigt.

[0038] Die Schalendicke ist ungefähr 350 nm und elementare Teilchen haben eine Größe von ungefähr 40 nm. Das Produkt wird anschließend gemahlen, um die einzelnen Teilchen freizusetzen. Das gemahlene Produkt hat eine spezifische Oberfläche, gemessen mittels der BET-Methode, von 33 m²/g.

Beispiel 3

[0039] In derselben Lösung, wie sie in Beispiel 2 verwendet wurde, wurde Phosphorsäure in einer Menge entsprechend 0,32 Gew.-% der Lösung zugegeben. Die Lösung wurde in einen Sprühtrockner gegeben und das Produkt wurde unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 calciniert.

[0040] **Fig. 5** ist eine Rasterelektronenaufnahme, 100000-fach vergrößert, einer Sektion der Schale nach dem Calcinieren. Einzelne Teilchen sind ungefähr 30 nm im Durchmesser. Die Schalendicke ist ungefähr 400 nm. Das Produkt wird anschließend gemahlen, um die einzelnen Teilchen freizusetzen. Die spezifische Oberfläche des gemahlenen Produkts, gemessen mittels BET, beträgt 43 m²/g.

Beispiel 4

[0041] Ein Gewicht von Oxalsäure entsprechend 1 % der Menge an Lösung wurde einer Lösung aus Ti-Chlorid in Salzsäure, enthaltend 50 g/l Ti und 230 g/l Gesamtchlorid, zugegeben. Die Lösung wurde in einen Sprüh-Hydrolysator unter denselben Bedingungen wie diejenigen, wie sie in Beispiel 3 gegeben waren, überführt. Während das Produkt nach der Sprüh-Hydrolyse eine braun-graue Farbe auf Grund der Gegenwart einiger organischen Rückstände auf-

wies, reduzierte der folgende Calcinierungsschritt den restlichen Kohlenstoffgehalt auf sehr niedrige Levels, da das calcinierte Produkt eine rein weiße Erscheinung hatte. Die Bedingungen der Calcinierung waren dieselben, wie sie in Beispiel 3 erwähnt wurden. Das calcinierte Produkt wies eine Struktur aus relativ großen Rutil-Kristallen auf, die leichter zu mahlen waren als diejenigen aus dem vorgehenden Beispiel. Nach dem Mahlen in einer mittleren Mühle wurde ein Produkt mit einer mittleren Teilchengröße von 50 nm erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid im Nanogrößenbereich aus einer Titanchloridlösung, umfassend:

- a) Zufügen eines chemischen Kontrollmittels zur Titanchloridlösung, um eine Zugabelösung zu bilden;
- b) Hydrolysieren der Zugabelösung, um Titanoxidteilchen in einer kontrollierten Temperatur zu bilden, Verdampfungsverfahren bei einer Temperatur oberhalb des Siedepunkts der Lösung und bis zu 350°C, worin die Hydrolyse durch Sprühtrocknen veranlasst wird;
- c) Calcinieren des hydrolysierten Produktes, um Titandioxid zu bilden; und
- d) Mahlen des calcinierten Produktes, um elementare Teilchen im Nanogrößenbereich freizusetzen.

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin der Hydrolyseschritt sukzessiv Teile der Lösung verdampft, das Titan in Lösung hydrolysiert, um TiO₂ zu bilden, und den Rest der Lösung verdampft.

3. Verfahren nach Anspruch 1, worin sich während des Hydrolyseschrittes Salzsäure bildet und Wasser entfernt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 3, worin die Salzsäure und Wasser zurückgewonnen werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Temperatur des Sprühtrockners zwischen 120°C und 350°C liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, worin die Temperatur des Sprühtrockners zwischen 200°C und 250°C liegt.

7. Verfahren nach Anspruch 1, worin das chemische Kontrollmittel ein Salz ist, worin das Kation ausgewählt ist aus Natrium, Kalium, Aluminium, Zinn und Zink und worin das Anion ausgewählt ist aus Chlorid, Carbonat, Fluorid, Sulfat und Phosphat.

8. Verfahren nach Anspruch 1, worin das chemische Kontrollmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyacrylaten, Glykolen, Siloxanen, organischen Säuren, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalzen der organischen Säuren, umfas-

send Oxalsäure, Citronensäure und Stearinsäure, und Mischungen daraus.

9. Verfahren nach Anspruch 1, worin das chemische Kontrollmittel Phosphorsäure ist.

10. Verfahren nach Anspruch 1, worin ein dünner Film aus amorphen Titanoxid während des Hydrolyseverfahrens gebildet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das amorphe Titandioxid hohle Kugeln oder Teile von Kugeln umfasst.

12. Verfahren nach Anspruch 10, worin der dünne Film eine Dicke von 30 Nanometer bis 1000 Nanometer hat.

13. Verfahren nach Anspruch 10, worin das amorphe Titanoxid hohle Kugeln oder Teile von Kugeln mit einer dünnen Filmmembran mit einem Durchmesser zwischen 1 und 100 µm und einer Membrandicke zwischen 30 Nanometer und 1000 Nanometer umfasst.

14. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Zugabelösung zunächst mittels Vakuumverdampfung unter Bedingungen konzentriert wird, bei denen die Hydrolyse des Titanchlorids vermieden wird.

15. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Calcinieren bei einer Temperatur zwischen 450°C und 1100°C durchgeführt wird.

16. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Calcinieren bei einer Temperatur zwischen 600°C und 900°C durchgeführt wird.

17. Verfahren nach Anspruch 1, worin die Titandioxidteilchen eine Teilchengröße von weniger als 100 Nanometer aufweisen.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

FIG. 1

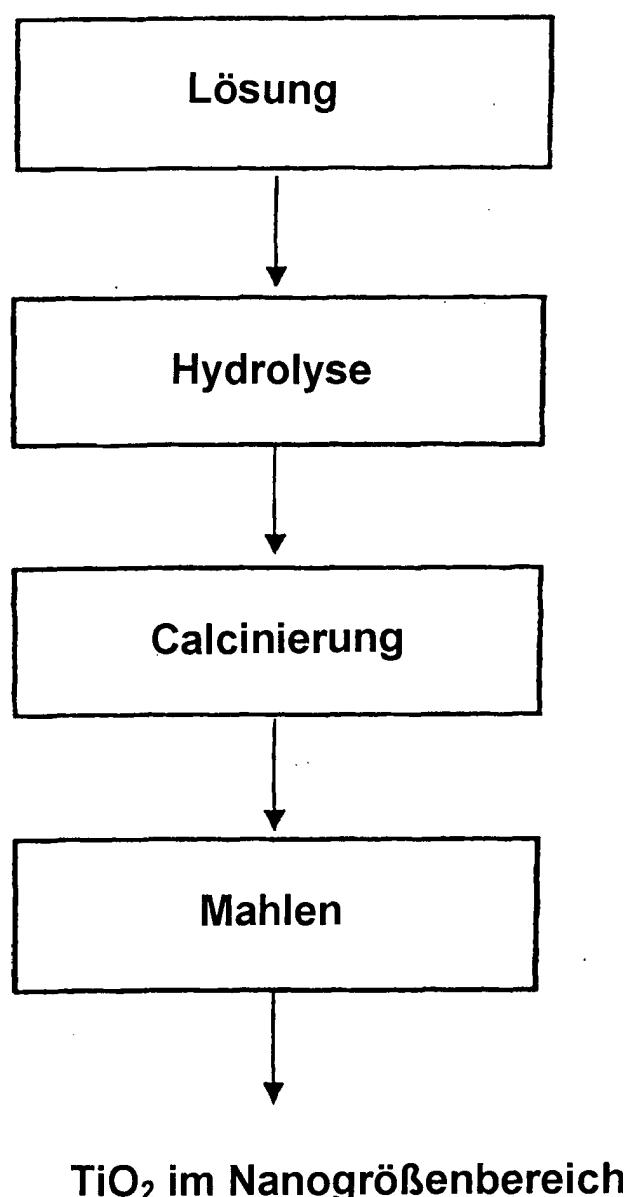


FIG. 2

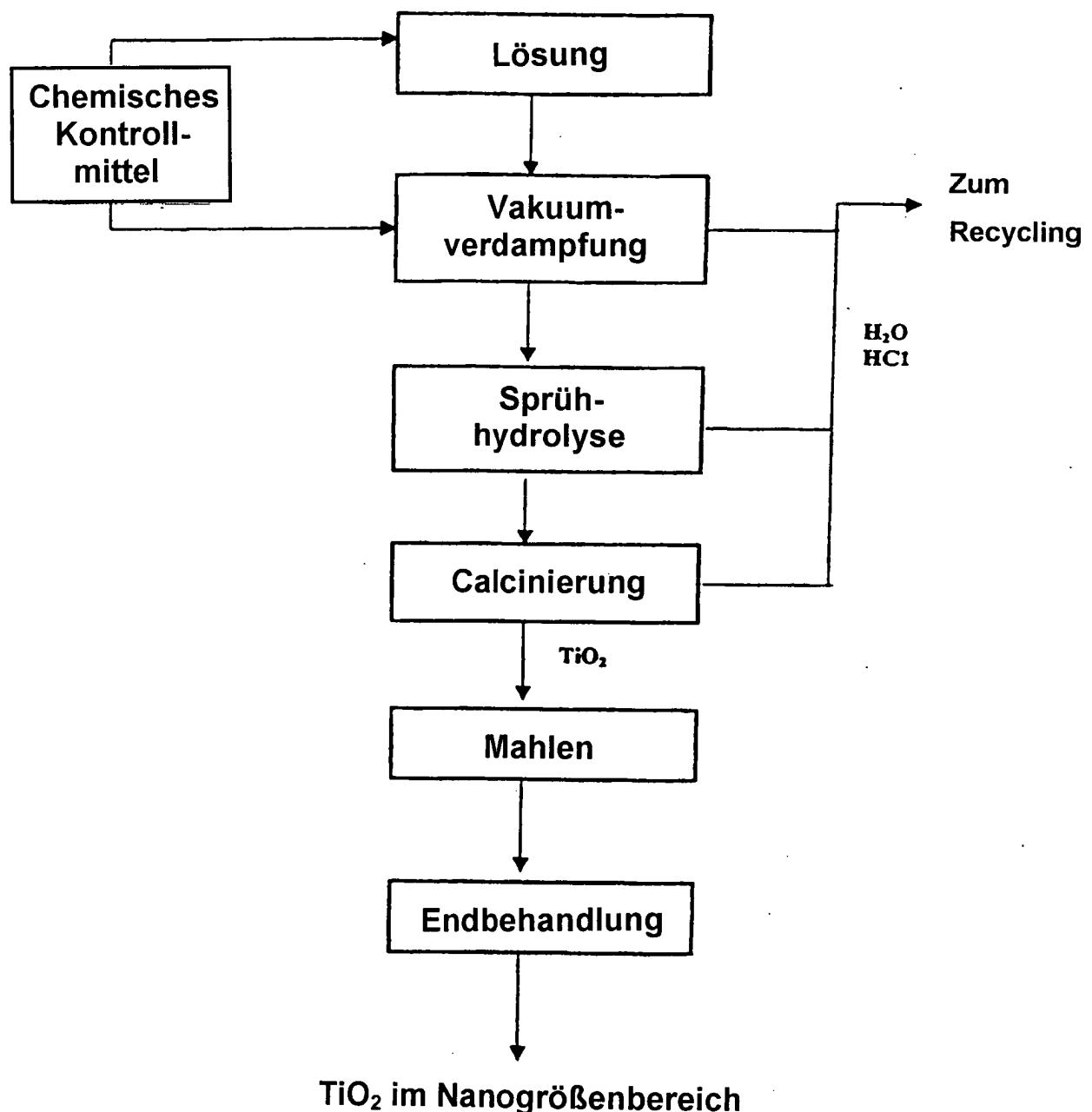


FIG. 3

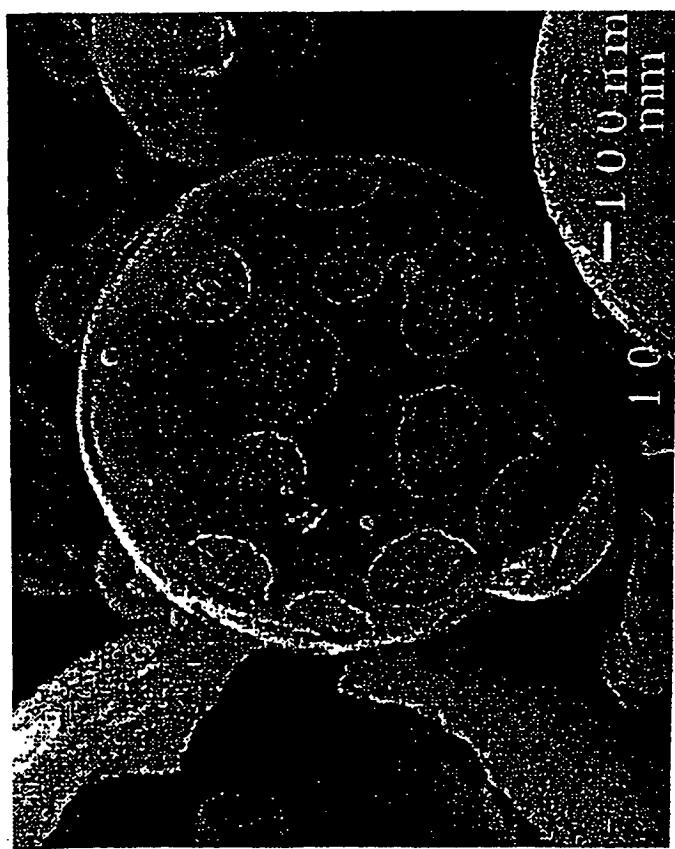


FIG. 4

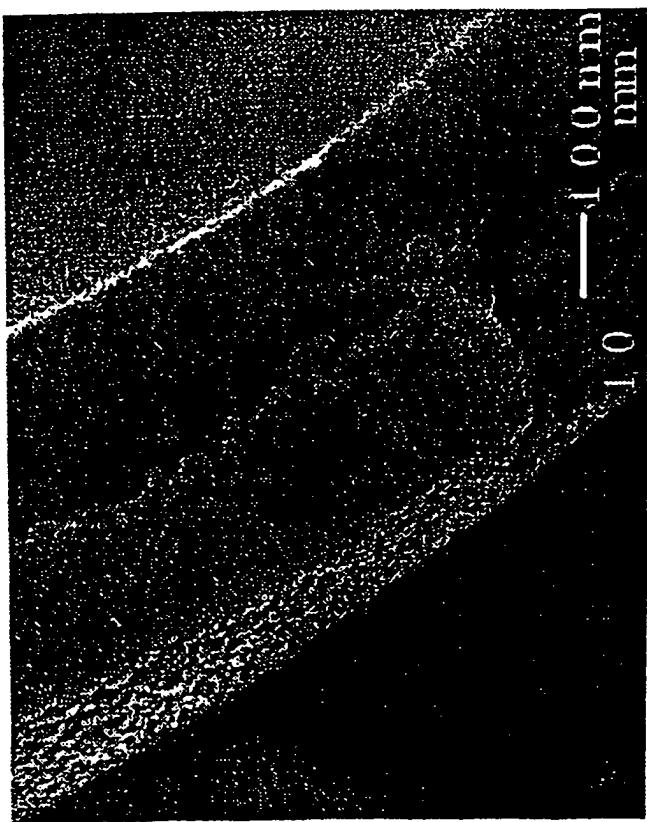


FIG. 5

