

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21930.

Kl. 22 f, ~~4~~ 4/36

Intermetal Corporation
(New York, N. Y., Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób wytwarzania dwutlenku tytanu.

Zgłoszono 7 czerwca 1933 r.

Udzielono 20 sierpnia 1935 r.

Pierwszeństwo: 17 czerwca 1932 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek dotyczy wytwarzania tlenku tytanu, użytecznego jako pigment, katalizator i t. d. Do wymienionych celów dobrze jest wytwarzać tlenek tytanu w postaci drobnych cząstek o określonych rozmiarach zasadniczo jednakowej wielkości.

Tlenek tytanu, znajdujący się obecnie w obrocie handlowym, składa się z cząstek o bardzo różnej średnicy. Wskutek tej niejednakowej wielkości cząstek produkt handlowy jest niezbyt odpowiedni do użytku, jako pigment, ponieważ siła kryjąca takiego produktu jest niedostateczna. Poza tem wskutek zanieczyszczeń produkt ten posiada często niepożądany żółty albo kremowy odcień, powodujący konieczność wprowadzania do-

datków, poprawiających barwę, jak pięcioletni fosforu, trójtlenku siarki, fluoru oraz dwutlenku krzemu. Dodatki te są jednak niepożądane, ponieważ reagują szkodliwie ze związkami chemicznymi, do których dodawany jest tlenek tytanu, albo też tworzą związki chemiczne, oddziałujące szkodliwie na zamierzony proces katalityczny.

Jednym z powodów powstawania wadliwego wodorotlenku lub tlenku tytanowego jest strącanie się zanieczyszczeń w czasie wytwarzania, przyczem zanieczyszczenia te z trudem dają się usunąć. Naprzykład pospolitym sposobem wytwarzania tlenku tytanu jest rozpuszczanie rud żelazowo-tytanowych, jak ilmenitu, w mocnym kwasie

siarkowym w celu otrzymania mieszaniny siarczanu tytanowego oraz siarczanu żelaza oraz rozcieńczanie roztworu siarczanowego i ogrzewanie go aż do zhydrolizowania siarczanu tytanu. Sposób ten wymaga znacznej ilości rozcieńczania roztworu, a ponadto nie daje czystego produktu, gdyż trudno jest usunąć wszystkie niepożądane siarczany oraz resztki kwasu siarkowego. Tlenek tytanu, otrzymany przez wyprażenie wodorotlenku tytanowego, wytworzonego w ten sposób, posiada odcienie barwne, które mogą być niepożądane przy użyciu produktu jako pigmentu.

Znane jest również rozpuszczanie chlorku tytanowego w wodzie w celu wytworzenia mieszaniny wodorotlenku tytanu oraz kwasu solnego, a następnie dodawanie kwasu siarkowego i ogrzewanie roztworu aż do wrzenia, w celu odpędzenia kwasu solnego. Pozostaje wtedy tlenek tytanu i kwas siarkowy, które się następnie praży w celu otrzymania tlenku tytanowego. Ze względu na zachodzące reakcje oraz trudność odpędzenia trójtlenku siarki, wytworzonego przez rozkład kwasu siarkowego, trudno jest za pomocą tego procesu otrzymać produkt zadowalający, ponieważ zanieczyszczenia, zawarte w fazie ciekłej, znajdują się również w produkcie ostatecznym. Jak zaznaczono powyżej, zanieczyszczenia te działają szkodliwie na barwę oraz zdolność kryjącą materiału, użytego jako pigment; w razie zaś użycia go w inny sposób, mogą one również wywołać niepożądane reakcje.

Aby uniknąć niedogodności, związanych z podanymi metodami wytwarzania tlenku tytanu, prowadzono reakcję w fazie parowej, przeprowadzając chlorek tytanu w postaci pary i mieszając w zamkniętym zbiorniku z powietrzem lub parą wodną, przyczem powstawał chlorowodór i wodorotlenek tytanu. Proces ten nie pozwala na regulowanie wielkości cząsteczek tlenku, wskutek czego dużo jest cząstek zbyt małych albo zbyt grubych. Chcąc otrzymywać produkt zado-

walający, należy regulować wielkość cząstek, utrzymując ją w ściśle określonych granicach.

Wynalazek umożliwia wytwarzanie tlenku tytanowego bardzo czystego, o wielkości cząstek, leżącej w określonych granicach, co czyni tlenek ten szczególnie odpowiednim do większości celów handlowych. Tlenek o tej wielkości cząstek, użyty jako pigment, wykazuje maksymalną zdolność krycia i daje czysto biały kolor bez konieczności stosowania domieszek, poprawiających barwę. Prócz tego produkt posiada dostateczną zdolność pochłaniania oleju. Proces wytwarzania jest przytem prosty i ekonomiczny.

Okazało się, że tlenek tytanu posiada maksymalną skuteczność jako pigment przy wielkości średnicy cząstek, wynoszącej od 0,2 do 0,4 mikronów. Obecność cząstek o średnicy znacznie mniejszej od 0,2 mikrona oraz znacznie większej od 0,4 mikrona bardzo obniża zdolność krycia tlenku tytanu. A zatem jednym z celów wynalazku jest wytwarzanie zasadniczo czystego tlenku tytanu o wielkości cząstek, leżącej w podanych granicach.

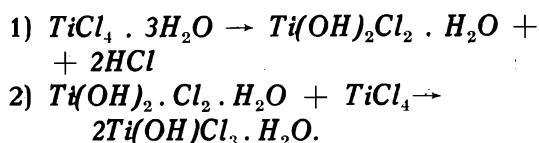
Zgodnie z wynalazkiem tlenek tytanu wytwarza się przez działanie roztworem kwasu solnego na czterochlorek tytanu, wzięty w nadmiarze w stosunku do ilości, jaka jest zwykle rozpuszczalna w kwasie solnym. Kwasu solnego można dodawać gotowego, albo też wytwarzać go in situ w ciągu procesu przez reakcję czterochlorku z wodą.

Czterochlorek tytanu przechodzi w chlorek zasadowy w wyniku reakcji w fazie ciekłej z wodą, ewentualnie z dodatkiem kwasu solnego. Chlorek zasadowy, wytworzony w ten sposób, rozkłada się łatwo na tlenek tytanu, którego cząstki są naogół żądanych rozmiarów, to znaczy posiadają średnicę w przybliżeniu od 0,2 do 0,4 mikrona. Aby zapewnić maksymalną liczbę cząstek, posiadających wymienione rozmiary, można produkt poddać selekcji, dzięki której zbyt drobne albo zbyt duże cząstki zostają usunięte z

produktu ostatecznego i dodane do roztworu, w którym rozpoczyna się reakcję początkową.

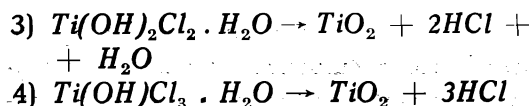
W myśl wynalazku rozpuszcza się chlorek tytanu w stężonym kwasie solnym, po woli dodając czterochloru tytanowego do roztworu. Okazało się, że co najmniej równa objętość czterochloru tytanowego jest rozpuszczalna w kwasie. Przez dodanie czterochloru tytanowego do tego roztworu po osiągnięciu jego stanu nasycenia wytwarza się masę plastyczną, która po dalszym dodaniu czterochloru tytanu przekształca się na suchy, żółty proszek ziarnisty. Wytworzony proszek odpowiada przypuszczalnie wzorowi $Ti_2(OH)_3Cl_5 \cdot 2H_2O$ albo równocząsteczkowej mieszaninie $Ti(OH)_2Cl_2 \cdot H_2O$ i $Ti(OH)Cl_3 \cdot H_2O$.

Jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że zachodzą tutaj następujące reakcje chemiczne:



A zatem masa plastyczna składa się prawdopodobnie z uwodnionego chlorku dwuzasadowego, a reakcja 1 przedstawia jego powstawanie, przyczem podczas reakcji wywiązuje się chlorowódz. Jak zaznaczono w reakcji 2 przy dalszym dodawaniu czterochloru tytanu powstaje proszek, przyczem jest rzeczą możliwą, iż około połowy chlorku dwuzasadowego przetwarza się na chlorek jednozasadowy, podczas gdy druga połowa pozostaje, jako chlorek dwuzasadowy.

Następne stadjum skutecznia się, ogrzewając łagodnie wspomniane chlorki zasadowe w przybliżeniu do 100°C lub wyżej; wtedy następuje łatwy rozkład z wywiązywaniem chlorowodoru i wytwarzaniem tlenku tytanowego. Reakcje tego stadjum są prawdopodobnie następujące:



Szybkość, z jaką wywiązuje się chlorowódz, określa stopień rozdrobnienia wytwarzanego tlenku tytanowego. Ta szybkość wywiązywania się gazowego chlorowodoru jest zależna od temperatury, w której prowadzi się ogrzewanie. Jeśli temperatura ta wynosi 100°C, to powstaje proszek o bardzo drobnych cząstkach. Przy dalszym wzroście temperatury można otrzymywać cząstki jeszcze drobniejsze. A zatem, regulując temperaturę w stadjum ogrzewania, można osiągnąć maksymalną wydajność tlenku tytanowego o cząstkach żądanych rozmiarów.

Tlenek tytanu odzyskuje się z wydajnością ilościową; poza tem niema znaczniejszego ułatwienia się zasadowych chlorków tytanu podczas tego procesu. Podczas reakcyj 1 i 2 około $\frac{3}{8}$ chloru z czterochloru tytanu wywiązuje się w postaci chlorowodoru gazowego, któremu towarzyszy kwas solny, od początku zawarty w wodzie wskutek zmieszania czterochloru tytanowego i kwasu solnego. Należy zaznaczyć, że podczas mieszania czterochloru tytanowego i kwasu solnego nie wydziela się znaczniejsze ciepło reakcji, wobec czego możność ułatwienia się czterochloru tytanowego i wody w tem stadjum procesu jest wyłączona. Pozostałe $\frac{5}{8}$ chloru, zawartego pierwotnie w czterochloru tytanowym, wywiązują się w postaci chlorowodoru podczas ogrzewania przy wykonywaniu reakcyj 3 i 4. W obu tych stadjach, t. j. stadjach, objętych wszystkimi czterema reakcjami, chlorowódz można odzyskiwać w postaci kwasu solnego, który jest przydatny w początkowym stadjum procesu.

Podczas ogrzewania przy reakcjach 3 i 4 proszek przekształca się w puszysty biały tlenek tytanu, którego objętość stanowi wielokrotną objętość proszku, otrzymanego w reakcjach 1 i 2. Produkt ten występuje

w postaci mialko rozdrobnionej i przy odpowiednim regulowaniu temperatury wykazuje naogół równomierną wielkość średnicy cząsteczek, wynoszącą w przybliżeniu 0,3 mikrona.

Reakcję 2, opisaną powyżej, można pominąć i ogrzewać wprost plastyczną masę, pochodzącą z reakcji 1, przyczem zachodzą reakcje 3 i 4. Takie postępowanie jest jednakże mniej pożądane ze względu na czas trwania ogrzewania.

Reakcję, podczas której powstaje chlorek dwuzasadowy, można prowadzić również, rozpuszczając czterochlorek w wodzie. Jest to jednakże nieco mniej pożądane, ponieważ wymaga reakcji dodatkowej, powodującej hydrolizę czterochloru i strącenie kwasu tytanowego, czemu towarzyszy znaczne wydzielenie ciepła. Dalszy dodatek czterochloru tytanu powoduje ponowne przejście strąconego tytanu do roztworu kwasu solnego, wytworzonego podczas hydrolizy; od tej chwili zachodzą reakcje, opisane poprzednio. Z powodów, już wyłożonych, pożądane jest unikanie ciepła, wywiązującego się podczas tej reakcji dodatkowej, dlatego też lepiej jest przed dodaniem czterochloru tytanu dodawać do wody nieco kwasu solnego. Nie powoduje to straty w ekonomicznym przeprowadzeniu procesu, ponieważ chlorowodór odzyskuje się i łatwo przeprowadza do roztworu do dalszego użytku w początkowych stadiach procesu.

Aby osiągnąć jeszcze większą równomierność rozmiarów cząstek produktu, np. cząstki o średnicy od 0,2 do 0,4 mikrona, dobrze jest lekko rozetrzeć proszek, otrzymany według powyżej opisanego sposobu, i zawiesić go w wodzie albo innym odpowiednim środowisku. Zawiesinę umieszcza się w osadniku i pozwala się grubszyom cząstkom na osadzenie się na dnie, skąd je można usunąć w celu dalszego roztarcia. Pozostałą zawiesinę umieszcza się w wirówce i odwirowuje przez odpowiedni przeciąg

czasu, np. przez godzinę, w celu oddzielenia cząstek tlenku o żądanych wymiarach. Pozostałą zawiesinę, znajdującą się w kadzi po odwirowaniu, można kwalifikować jako „mul” i najlepiej zawrócić ją do mieszalnika, w którym ponownie zostaje ona przeprowadzona do roztworu zapomocą kwasu solnego; roztwór ten służy do dalszej obróbki czterochloru tytanu. Wielkość średnicy cząstek, otrzymanych przez odwirowanie, jest zasadniczo jednakowa i wynosi w przybliżeniu od 0,2 do 0,4 mikrona, a zdolność krycia tlenku, złożonego z tych cząstek, jest znacznie większa od zdolności krycia obecnie znanych tlenków metali. Sposobem według wynalazku otrzymano produkt o zdolności krycia około 1500, podczas gdy pigmenty z tlenku tytanu, znane obecnie w handlu, posiadają zdolność krycia 1000 do 1300. Należy zaznaczyć ponadto, że handlowy tlenek tytanu zawiera pewną ilość dodatków, poprawiających barwę, wobec czego wyliczona zdolność krycia w przypadku produktu handlowego nie zależy od zawartości samego tylko tlenku tytanu.

Zamiast odwirowywania można prowadzić selekcję, pozwalając zawiesinie na osadzenie się w ciągu dłuższego okresu czasu; można też zastosować całkowitą metodę rozdzielania zapomocą sortownika Dorra albo urządzenia do rozdzielania zapomocą powietrza.

Zgodnie z wynalazkiem, można się obejść bez dodatków, poprawiających barwę; do celów jednak specjalnych stosowanie takich dodatków może być rzeczą pożądaną. Dodatki te można włączać do roztworu pierwotnego, z jakim proces się rozpoczyna, można je też przenosić i strącać wraz z tlenkami bez szkodliwej reakcji oraz bez konieczności jakiejkolwiek zmiany w zasadniczych stadiach, opisanych powyżej.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania dwutlenku ty-

tanu z zasadowego chlorku tytanowego, znamienny tem, że czterochlorek tytanu wprowadza się w reakcję z wodą w obecności kwasu solnego, przyczem dodaje się go do wody zwolna w celu wytworzenia nasyconego roztworu aż do powstania w pierwszym stadium plastycznej masy, do której dodaje się następnie w drugim stadium czterochlorku tytanu aż do uzyskania suchego, ziarnistego, żółtego proszku, składającego się z mieszaniny jednozasadowego i dwuzasadowego chlorków tytanu, poczem nagrzewa się ów proszek, w celu otrzymania dwutlenku tytanu w postaci puszystego białego proszku.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się mieszaninę chlorków zasadowych, zawierającą wodę uwadniającą w ilości 1 — 2 molów na cząsteczkę chlorku jednozasadowego.

3. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że rozmiar cząsteczek wytworzonego tlenku tytanu reguluje się, regulu-

jąc temperaturę, do której ogrzewa się mieszaninę chlorków zasadowych.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tem, że wytworzone chlorki zasadowe nagrzewa się do temperatury powyżej 100°C, najwłaściwiej około 175°C, w celu otrzymywania dwutlenku tytanu o jednakowym mniej więcej rozdrobieniu.

5. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że uzyskany dwutlenek tytanu zawiesza się w wodzie i zawiesinę, pozostałą po odwirowywaniu lub odstaniu, ponownie rozpuszcza w kwasie solnym i wprowadza w reakcję z czterochlorkiem tytanu.

6. Sposób według zastrz. 1 — 2, znamienny tem, że roztwór kwasu solnego wytwarza się in situ, dodając do wody czterochlorku tytanu.

Intermetal Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.