



FI000096306B

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

96306

C (45) Patentti myönnetty
Patent meddelat 10 06 1996

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 01G 23/07

SUOMI-FINLAND**(FI)****Patentti- ja rekisterihallitus**
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	905768
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.11.90
(24) Alkupaivä - Löpdag	11.05.89
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	22.11.90
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.02.96
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	PCT/US89/02043
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.05.88 US 197212 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Kerr-McGee Chemical Corporation, Kerr-McGee Center, Oklahoma City, OK 73125, USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Magyar, John Craig, P.O. Box 127, Ackerman, MS 39735, USA, (US)
 2. McDill, Robert Gerald, Route 2, Box 301F, Amory, MS 38821, USA, (US)
 3. Adams, Eugene Ray, Route 1, Box 45, Caledonia, MS 39740, USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä titaanidioksidin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av titandioxid

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 59078 (C 01G 23/07), FI C 49592 (C 01G 23/04)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Parannettu menetelmä hiukkaskooltaan ta-saisen rutiilititaanidioksidipigmentin valmistamiseksi, jossa pigmentti muodotetaan hapettavan kaasun ja titaanihalidin seoksen reaktiolla höyryfaasissa korotetuissa lämpötiloissa metalli-onia sisältävän yhdisteen läsnäollessa. Menetelmässä syötetään metalli-onia sisältävä yhdiste höyryfaasihapetusreaktoriin, joka sisältää reagoivaa seosta, vähintään kahtena erillisenä ja epäjatkuvana annoksena. Ensimmäinen annos syötetään reaktoriin kohdassa, joka on ennen mainitun seoksen reaktion tapahtumista, kun taas toinen kerros syötetään reaktoriin kohdassa, jossa vähintään 20 paino-% koko titaanihalidireagenssista on konvertoitu halutuksi titaanidioksidipigmentiksi.

Ett förbättrat förfarande för framställning av rutiltitandioxidpigment av enhetlig partikelstorlek, varvid pigmentet bildas genom att en blandning av en oxide-rande gas och en titanhalogenid reageras i ångfasen vid förhöjd temperatur i närvaro av en metalljonhaltig förening. Förbättringen omfattar införande av den metalljonhaltiga föreningen i en ångfasoxida-tionsreaktor, som innehåller den reaktiva blandningen, i åtminstone två separata och enskilda inkrement. Det första inkrementet införs i reaktorn vid en punkt före reakti-onen av blandningen och det andra inkre-mentet införs i reaktorn vid en punkt ef-ter att åtminstone 20 vikt-% av den totala titanhalogenidreaktanten omvandlats till det önskade titandioxidpigmentet.

Menetelmä titaanidioksidin valmistamiseksi

Keksinnön sovellutusala

Tämä keksintö koskee rutiilititaanidioksidipigmentin valmistusta. Erityisesti tämä keksintö koskee parannusta menetelmään rutiilititaanidioksidipigmentin valmistamiseksi hapettamalla titaanihalogenidia höyryfaasissa metalli-ionia sisältävän yhdisteen läsnäollessa. Tarkemmin
5 noen tämän keksinnön parannus koskee metalli-ionia sisältävän yhdisteen lisäystä erillisinä ja epäjatkuvin
10 annoksina sekä pigmentin hiukkaskokojen kontrolloimiseen että helpottamaan pigmentin erottamista ja talteenottoa prosessikaasuista.

Keksinnön taustaa

US-patenttijulkaisussa 3 208 866 kuvataan parannettua menetelmää korkealaatuisten titaanidioksidipigmenttien valmistamiseksi. Kuvatussa menetelmässä hapetetaan titaanihalogenidia, kuten titaanitetrakloridia höyryfaasihapetusreaktorissa happipitoisuudeltaan suurella hapetuskaasulla korotetuissa lämpötiloissa ja metalli-ionien, kuten
20 kaliumionin pienten säänneltyjen määrien läsnäollessa. Metalli-ionit voidaan panostaa höyryfaasihapetusreaktoriin joko niiden alkuainetilassa höyryssä, nesteinä tai kiinteinä aineina tai niiden erilaisten liukoisten tai liukenevattomien epäorgaanisten tai orgaanisten yhdisteiden
25 muodossa. Olipa kulloinkin käytettyjen metalli-ionien muoto mikä tahansa ne syötetään edullisesti höyryfaasihapetusreaktoriin lisäämällä tai liittämällä ne reaktoriin syötettävään hapetuskaasuvirtaan. Lisäksi kuitenkin esitetään, että haluttaessa metalli-ionit voidaan panostaa suoraan reaktoriin ja siinä oleviin sekoitettuihin tai sekoitettaviin titaanihalogenidi- ja hapetuskaasureagensseihin
30 ennen varsinaista reaktion leimahtamista.

Tällaisten metalli-ionien käytön esitetään aikaansaavan prosessin sisäisiä titaanidioksidipigmenttituottei-

35

ta, joille ovat luonteenomaisia parantuneet, tasaisemmat hiukkaskoot ja tasaisemmat korkeat irtopainotiheydet. Tämän keksinnön mukaisesti tällä jälkimmäisellä ominaisuudella on erityistä merkitystä, sillä pigmenttituotteen seuraavan kuivajauhatuksen aikana tämä jauhatus on helpompi ja tehokkaampi suorittaa. Vaikka näiden ominaisuuksien esitetään olevan erittäin toivottavia, eräs näiden metalli-ionien käyttöön liittyvä vakava haitta on titaanidioksidipigmenttituotteen erottuminen reaktorista ulostulevas-
10 ta kaasuvirrasta, johon virtaan pigmenttituote on suspendoitunut. Syistä, joita ei täysin ymmärretä näiden metalli-ionien käyttö johtaa vaikeuksiin suspendoituneen titaanidioksidipigmenttituotteen tehokkaan ja taloudellisen erottamisen suorittamisessa kaasuvirrasta, johon ne ovat
15 suspendoituneet. Näihin vaikeuksiin on kuulunut erityisesti pienentynyt kyky suorittaa haluttu erotus, tämän erotuksen yhteydessä käytetyn suodatusvälineen nopea ja usein tapahtuva tukkeutuminen ja tämän seurauksena kokonaistuotantokapasiteetin lasku. Näin ollen keinojen aikaansaaminen, jotka sallivat käyttää tällaisia metalli-ioneja samalla, kun niillä voitetaan edellä mainitut, tällaiseen käyttöön liittyvät vaikeudet, edustaisi merkittävää edistystä nykyiseen tekniikan tilaan tällä alalla.

Vielä eräs menetelmä parannetun titaanidioksidipigmentin valmistamiseksi titaanitettrakloridin höyryfaasiha-
25 petuksella on kuvattu GB-patenttijulkaisussa 1 153 637. Tässä julkaisussa on kuvattu käsittely, jossa höyryfaasi-reaktiovyöhykkeestä poistuva kuuma effluenttikaasuvirta, joka sisältää siihen absorboitunutta titaanidioksidituotetta, saatetaan kosketukseen toisessa vyöhykkeessä ryhmän I tai II metallin tai niiden lähteen kanssa. Mainitun patentin mukaisen keksinnön käytännön suoritussuodossa toinen vyöhyke on erillään ja riittävän kaukana höyryfaasi-reaktiovyöhykkeestä sen varmistamiseksi, että lisättyä
30 ryhmän I tai II metallia tai niiden lähdettä ei fysikaali-

sesti pääse virtaamaan takaisin reaktiovyöhykkeeseen. Kun kuumaa titaanidioksidipigmenttiä käsitellään tässä patentissa kuvatun keksinnön mukaisesti, muodostuneen pigmentin vapaan energian ilmoitetaan laskevan ja pK_a :n nousevan.

5 Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö koskee menetelmää rutiilititaanidioksidipigmentin valmistamiseksi titaanihalogenidin ja hapetuskaasun seoksen reaktiolla höyryfaasissa höyryfaasihapetusreaktorin reaktiovyöhykkeessä vähintään 800 °C:n lämpötilassa lisätyn metalli-ionia sisältävän yhdisteen läsnäollessa, joka metalli on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja lantanidisarjan metalleista, jota metalli-ionia sisältävää yhdistettä on läsnä n. 100 - 1000 miljoonasosan kokonaismäärä laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin painosta, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että

syötetään mainittu metalli-ionia sisältävä yhdiste mainitussa reaktiovyöhykkeessä olevaan titaanihalogenidin ja hapetuskaasun reaktioseokseen erillisinä ja epäjatkuvin annoksina, jotka annokset koostuvat ensimmäisestä annoksesta ja vähintään yhdestä lisäännoksesta, jolloin mainittu ensimmäinen annos syötetään mainittuun reaktioon mainitun reaktiovyöhykkeen kohdassa, joka on reaktiovyöhykkeessä ennen mainitun titaanihalogenidin ja hapetuskaasun välisen reaktion alkua, ja jolloin vähintään yksi lisäannos syötetään mainittuun reaktiovyöhykkeeseen kohdassa, joka on reaktiovyöhykkeessä sen jälkeen, kun ainakin noin 20 paino-% titaanihalogenista on reagoanut hapetuskaasun kanssa; ja

30 otetaan titaanidioksidipigmentti talteen oleellisesti tuotetussa muodossa.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Nyt on keksitty, että tämän keksinnön parannusta käyttäen ei ole vain mahdollista tuottaa hiukkaskooltaan
35 kontrolloitua rutiilititaanidioksidipigmenttiä käyttäen

jäljempänä määriteltyjä metalli-ionia sisältäviä yhdisteitä, vaan nyt on myös mahdollista välttää myöhemmät prosessointiongelmät, jotka ovat tähän saakka liittyneet näiden metalli-ionia sisältävien yhdisteiden käyttöön, ts. näin
5 valmistettujen pigmenttien taipumus olla helposti erottumatta sivutuotekaasuista ja tukkia suodatusvälineet, joita käytetään tämän erotuksen yhteydessä.

Menetelmät, joihin tämän keksinnön parannus on sovellettavissa, sisältävät mitkä tahansa tunnetut höyryfaasihapetusmenetelmät, joita käytetään rutiilititaanidioksidipigmentin valmistukseen. Tyypillisiä, mutta ei-rajoitavia esimerkkejä tällaisista höyryfaasihapetusprosesseista ovat ne, joita on selostettu US-patenttijulkaisuissa
10 3 208 866, 3 512 219 ja 4 803 056.

Yleisesti prosesseissa, joita on selostettu edellä mainituissa patenttijulkaisuissa esikuumennetaan erikseen titaanihalogenidi- ja hapetuskaasureagenssit vähintään n. 800 °C:n lämpötiloihin ja edullisesti lämpötiloihin välillä n. 900 - 1000 °C ennen niiden syöttämistä hapetusreaktorilaitteistoon. Tämä esikuumennus voidaan toteuttaa käyttäen
20 erilaisia tunnettuja epäsuoria tai suoria hapetusvälineitä, kuten on kuvattu US-patenttijulkaisuissa 3 512 219 ja 4 803 056. Tyypillisiä niissä kuvattuja esikuumennusvälineitä ovat esimerkiksi vaippa- ja putkityyppiset lämmönvaihtimet, piidioksidiputkilämmönvaihtimet yms. Lisäksi
25 hapetuskaasureagenssi voidaan esikuumentaa liittämällä siihen kuumaa kaasumaista polttotuotetta, joka on saatu polttamalla palavaa materiaalia, kuten asetyleeniä, hiili-monoksidia, metaania, propaania yms.

Kun vain osa reaktioon vaaditun titaanihalogenidireagenssin kokonaismäärästä lisätään samanaikaisesti hapetuskaasureagenssin kanssa US-patenttijulkaisun 4 803 056 selostuksen mukaisesti, ainoastaan tämä osa tarvitsee kuumementaa edellä kuvattuihin lämpötiloihin. Jäljellä oleva
35 osa tästä reagenssista, joka syötetään hapetusreaktoriin

myötävirtaan tämän reagenssin ja hapetuskaasun alussa lisätyn osan syöttökohdasta ja reaktion alkamisesta, voidaan kuumentaa vain n. 165 °C:n lämpötilaan ja syöttää hapetusreaktoriin tässä alemmassa lämpötilassa. Jäljellä oleva
5 osa titaanihalogenidireagenssista kuumennetaan edullisesti lämpötiloihin välillä n. 165 - 182 °C.

Titaanihalogenidireagenssi, joka on hyödyllinen edellä mainituissa tunnetuissa höyryfaasihapetusprosesseissa, joihin tämä keksintö on sovellettavissa, voi koostua mistä tahansa tunnetuista titaanin halogenideista.
10 Niinpä titaanihalogenidireagenssi voi koostua titaanitetrakloridista, titaanitetrabromidista, titaanitetrajodidista ja titaanitetrafluoridista. Edullisesti kuitenkin titaanitetrakloridi on valittu titaanihalogenidi ja useimmat,
15 elleivät kaikki kaasufaasihapetusprosessit rutiilititaanidioksidipigmentin valmistamiseksi perustuvat tämän titaanihalogenidin käyttöön.

Niinikään näissä tunnetuissa prosesseissa käytetty hapettava kaasureagenssi koostuu edullisesti molekulaarihapestasta. Se voi kuitenkin koostua hapestasta sekoitettuna ilmaan tai happirikasteiseen ilmaan. Kulloinkin käytetyn hapetuskaasun valinta riippuu lukuisista tekijöistä, kuten reaktiovyöhykkeen koosta hapetusreaktorissa, määrästä, johon titaanihalogenidi- ja hapetuskaasureagenssit esikuumennetaan,
25 määrästä, johon reaktiovyöhykkeen pintaa jäähdytetään ja reagenssien läpikulkunopeudesta reaktiovyöhykkeessä. Esimerkiksi US-patenttijulkaisun 3 512 219 mukaisesti hapen määrä tai osuus hapetuskaasussa on eräs tekijöistä, jotka määräävät maksimilämpötilan, jonka titaanihalogenidin ja hapetuskaasun reagoiva kaasumainen seos
30 saavuttaa. Se on myös tekijä, joka määrää lämpötilajakautuman pitkin reaktiovyöhykkeen tai -vyöhykkeiden pituutta ja titaanidioksidipigmenttituotteen hiukkaskoon.

Vaikka käytettyjen titaanihalogenidi- ja hapetuskaasureagenssien tarkat määrät voivat vaihdella laajasti
35

eivätkä ole erityisen kriittisiä, on tärkeää, että hapetuskaasureagenssia on läsnä riittävä määrä aikaansaamaan stökiometrinen reaktio titaanihalogenidin kanssa. Yleensä käytetty hapetuskaasureagenssin määrä on suurempi kuin
5 mitä vaaditaan stökiometriseen reaktioon titaanihalogenidireagenssin kanssa, mikä ylimäärä voi vaihdella n. 5 - 25 %:n välillä yli sen, mitä stökiometriseen reaktioon vaaditaan.

Hapetusreaktoriin syötettyjen titaanihalogenidi- ja
10 hapetuskaasureagenssien lisäksi on usein toivottavaa syöttää muita säilyttämiä ja aineita hapetusreaktorin reaktiovyöhykkeeseen tarkoituksena kontrolloida hiukkaskokoa ja rutiilin muodostumista. Näin ollen on tunnettua syöttää vesihöyryä hapetusreaktorin reaktiovyöhykkeeseen nukleo-
15 nin kontrolloimiseksi ja näin ollen valmistettavan titaanidioksidipigmentin hiukkaskoon kontrolloimiseksi. Vaikka tämä vesihöyry voidaan syöttää hapetusreaktorin reaktiovyöhykkeeseen eri keinoin, se on edullista syöttää mainittuun reaktiovyöhykkeeseen seoksena esikuumennetun hapetus-
20 kaasun kanssa. Yleensä vesihöyryä syötetään reaktiovyöhykkeeseen määriä, jotka vaihtelevat välillä 50 - 25 000 miljoonasosaa (laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin painosta) ja edullisesti välillä n. 50 - 5000 miljoonasosaa.

25 On myös tunnettua lisätä muita materiaaleja, jotka hapettuessaan parantavat rutiilifaasia olevan titaanidioksidipigmentin muodostumista. Esimerkiksi alumiinikloridi on eräs materiaali, jota käytetään auttamaan rutiilititaanidioksidipigmentin muodostumista. Alumiinikloridi ja muut
30 sitä vastaavat hapettuvat materiaalit voidaan syöttää reaktiovyöhykkeeseen suoraan tai sekoitettuna titaanihalogenidireagenssiin. Kun nämä materiaalit syötetään sekoitettuna titaanihalogenidireagenssiin, ne voidaan sekoittaa titaanihalogenidiin höyrynä viime mainitun esikuumennuksen
35 aikana tai nämä materiaalit ja titaanihalogenidi voidaan esisekoittaa nestemuodossa ja höyrystää sitten yhdessä.

Rutilisointiaineena käytetyn materiaalin, kuten alumiinikloridin määrä on yleensä sellainen, että se aikaansaa hapettuessaan n. 0,1 - 10 paino-% vastaavaa oksidia laskettuna valmistettavan rutiilititaanidioksidipigmentin painosta. Edullisesti rutilisointiaineen määrä on riittävä aikaansaamaan n. 0,3 - 4,0 paino-% vastaavaa oksidia laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin painosta.

Veden lisäksi US-patenttijulkaisussa 3 208 866 selostetaan tiettyjen metalli-iona sisältävien yhdisteiden lisäystä reaktiovyöhykkeeseen titaanidioksidipigmenttituotteen hiukkaskoon hallinnan aikaansaamiseksi. Näiden metalli-iona sisältävien yhdisteiden käytön on myös esitetty aikaansaavan pigmentin, jolla on parantunut prosessoitavuus mitä tulee erityisesti myöhempään pigmentin jauhamiseen. Tällaisia metalli-ionin sisältäviä yhdisteitä ovat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja lantanidisarjan (esim. cesium) metallien erilaiset suolat (esim. halogenidit, nitraatit, sulfaatit yms). Tämän patentin mukaisesti nämä metalli-iona sisältävät yhdisteet syötetään höyryfaasihapetusreaktoriin joko sekoitettuna hapetuskaasuvirtaan tai suoraan mainittuun hapetusreaktoriin ja sekoitettuun tai sekoitettavaan titaanihalogenidijä hapetuskaasuun juuri ennen reaktion varsinaista leimautamista. Kummassakin tapauksessa lisätyn metallia sisältävän yhdisteen kokonaismäärä on läsnä sekoitetuissa tai sekoitettavissa titaanihalogenidi- ja hapetuskaasureagensseissa reaktion alkaessa niiden välillä.

Kuten edellä mainittiin, vaikka näiden metalli-iona sisältävien yhdisteiden käytön on havaittu aikaansaavan hiukkaskooltaan tasaisempia ja irtopainotiheydeltään suurempia pigmenttituotteita, eräs tähän käyttöön liittyvä haitta on vaikeus, joka kohdataan erotettaessa pigmenttituotetta reaktiokaasuista, joihin pigmenttituote on suspendoitu. Nyt on kuitenkin havaittu, että kun tällaisia metalli-iona sisältäviä yhdisteitä syötetään ti-

taanihalogenidin ja hapetuskaasun reaktioseokseen erillisinä ja epäjatkuvinä annoksina, edellä mainittu erotusongelma voitetaan. Lisäksi tämä ongelma voitetaan samalla, kun yhä saavutetaan metalli-ionia sisältävien yhdisteiden
5 aikaansaamat edut, nimittäin titaanidioksidipigmenttituotteen hiukkaskoon ja laadun hallinta.

Tämän keksinnön käsittämän parannuksen mukaisesti metalli-ionia sisältävät yhdisteet, joiden kuvataan tässä kontrolloivan pigmentin hiukkaskokoa ja laatua, syötetään
10 höyryfaasihapetusreaktoriin vähintään kahtena erillisenä ja epäjatkuvana annoksena. Ensimmäinen näistä annoksista lisätään hapetusreaktoriin ja se on läsnä siinä reaktorin kohdassa, joka on ennen reaktion alkamista titaanihalogenidin ja hapetuskaasun välillä mainitun reaktorin reaktio-
15 vyöhykkeessä.

Yleensä tämä ensimmäinen annos käsittää vain sen osan metalli-ionia sisältävän yhdisteen kokonaismäärästä, joka vaaditaan aikaansaamaan valmistettavan pigmentin
hiukkaskoon ja laadun hallinta. Tavallisesti tämä osa käsittää vain n. 5 - 50 miljoonasosaa (laskettuna valmistet-
20 tavasta titaanidioksidipigmentistä) metalli-ionia sisältävän yhdisteen kokonaismäärästä, joka aiotaan käyttää. Tässä suhteessa käytetty metalli-ionia sisältävän yhdisteen kokonaismäärä vaihtelee välillä n. 100 - 1000 miljoonas-
25 osaa ja edullisesti välillä n. 200 - 500 miljoonasosaa laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin paimosta.

Loppuosa metalli-ionia sisältävästä yhdisteestä voidaan lisätä hapetusreaktoriin joko yhtenä annoksena tai
30 kahtena tai useampana annoksena. Kun tämä loppuosa lisätään hapetusreaktoriin yhtenä annoksena, tämä lisäys suoritetaan yleensä joko reaktorin kohdassa, jossa titaanihalogenidin ja hapetuskaasun välinen reaktio on alkanut, tai reaktorin kohdassa, jossa reaktio on mennyt oleellisesti
35 loppuun. Kun loppuosa metalli-ionia sisältävästä yhdisteestä lisätään kahtena tai useampana annoksena, yleensä

yksi mainituista annoksista lisätään hapetusreaktorin kohdassa, joka on reaktion alkamisen jälkeen, mutta ennen sen oleellista loppuunkulumista. Jäljelle jääneet annokset lisätään yleensä hapetusreaktorin kohdassa, jossa reaktio on mennyt oleellisesti loppuun. Lisättiinpä loppuosa metalli-ionia sisältävästä yhdisteestä yhtenä annoksena tai kahtena tai useampana annoksena, on kriittistä, ettei sitä lisätä reaktoriin ennen kohtaa, jossa vähintään n. 20 paino-% koko titaanihalogenidireagenssista on muuttunut halutuksi titaanidioksidipigmenttituotteeksi. Tähän alaan tavanomaisesti perehtyneet voivat helposti määrittää tämän kohdan.

Tämän keksinnön toteutuksessa käytettyjä metalli-ionia sisältäviä yhdisteitä ovat ne yhdisteet, joissa metalli on valittu ryhmästä, johon kuuluvat alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja lantanidisarjan metallit. Tyypillisiä tällaisia metalleja ovat litium, natrium, kalium, kalsium, barium, cerium yms. Näitä metalleja sisältävät yhdisteet ovat yleensä niitä, jotka ovat helposti ionisoitavissa hapetusreaktorissa vallitsevissa korkeissa lämpötiloissa. Tällaisia yhdisteitä voivat olla esimerkiksi edellä mainittujen metallien halogenidit, nitraatit, sulfaatit, karbonaatit, fosfaatit, hydroksidit, bensoaatit, alkoholaatit yms. Näistä yhdisteistä kaliummetallin erilaiset halogenidit (ts. kloridi, bromidi, jodidi ja fluoridi) (edullisesti kaliumkloridi) ovat hyödyllisimpiä. Edellä kuvattujen metallia sisältävien yhdisteiden erilaisia seoksia voidaan myös edullisesti käyttää. Metallionia sisältävät yhdisteet voidaan lisätä hapetusreaktoriin missä tahansa muodossa. Niinpä yhdisteet voidaan lisätä joko höyrynä, nesteinä tai kiinteinä aineina. Yleensä lisäys suoritetaan edullisesti syöttämällä metallionia sisältävä yhdiste kiinteässä muodossa siirtämällä kiinteä aine hapetusreaktoriin käyttäen inerttiä kaasua, kuten typpeä.

Tämän keksinnön mukainen parannettu menetelmä on erityisen hyödyllinen kaupallisesti hyväksyttävien titaanidioksidipigmenttien valmistukseen, joiden nokimusta-alisävyn (CBU) arvot ovat yhdenmukaisesti alueella n.

5 -6,0....-8,0. Pigmentit, joiden CBU-arvot ovat tällä alueella, ovat erityisen hyödyllisiä pigmentoitaessa erilaisia polymeerimateriaaleja käytettäväksi suureen joukkoon eri sovellutuksia.

10 Kuten alalla tiedetään nokimusta-alisävyn arvot ovat minkä tahansa annetun pigmentin hiukkaskoon ja hiukkaskoon tasaisuuden mitta. Ne määritetään mittaamalla sellaista näytteen punaisen, sinisen ja vihreän valon reflektanssi, jotka sisältävät standardimääriä nokimustaa ja kyseessä olevaa titaanidioksidipigmenttiä verrattuna
15 standardi valkoiseen pintaan, kuten esimerkiksi magnesiumoksidin. CBU-arvo edustaa sinisen ja punaisen valon reflektanssien välistä eroa prosentteina vihreän valon reflektanssista.

On myös tunnettua, että annetun pigmentin CBU-arvo
20 riippuu kulloinkin valitusta vertailupinnasta, aallonpituuksista, joilla reflektanssit mitataan ja kulloinkin käytetystä nokimustasta. Tämän vuoksi näiden eri tekijöiden erilaiset valinnat aiheuttavat erilaisia CBU-arvojen mittakaavoja. On kuitenkin tunnettua, että nämä eri mittakaavat ovat hyvässä sopusoinnussa toistensa kanssa käytännön tarkoituksiin. Kaikki tässä mainitut CBU-arvot on mitattu samalla mittakaavalla, jossa mitä negatiivisempi CBU-arvo on, sitä pienempi on tuotetun pigmentin hiukkaskoko.

30 Seuraavat esimerkit esitetään tämän keksinnön parannuksen kuvaamiseksi tarkemmin hiukkaskooltaan kontrolloidun titaanidioksidipigmentin aikaansaamiseksi, joka on helppo erottaa samalla muodostuneista sivutuotekaasuista ja jolla ei ole taipumusta aiheuttaa sen yhteydessä käytetyn suodatuslaitteiston tukkeutumista. Lisäksi niihin si-

35

sällytetään vertailun vuoksi esimerkki titaanidioksidi-pigmentistä, joka on yleisesti valmistettu US-patenttijulkaisun 3 208 866 ohjeiden mukaisesti.

Esimerkit 1 - 5

5 Käyttäen sentyyppistä höyryfaasihapetusreaktoria
kuin edellä mainitussa US-patenttijulkaisussa 4 803 056 on
selostettu, suoritettiin sarja höyryfaasihapetusajoja
käyttäen eri määriä kaliumkloridia hiukkaskoon kontrolloi-
miseen. Käytetyssä hapetusreaktorissa käytettiin yhtä ai-
10 noaa happireagenssin syöttökokoonpanoa ja myötävirtaan
mainitusta syöttökohdasta paria titaanitettrakloridirea-
genssin ($TiCl_4$) syöttökokoonpanoja. $TiCl_4$ -reagenssin var-
sinainen hapetus tätä hapetusreaktoria käyttäen tapahtui
parissa putkimaisia reaktiovyöhykkeitä. Ensimmäinen putki-
15 maisista reaktiovyöhykkeistä sijaitsi $TiCl_4$:n syöttökokoon-
panojen parin välissä ja oli yhdistetty siihen, kun taas
toinen putkimaisista reaktiovyöhykkeistä oli yhdistetty
toisen $TiCl_4$:n syöttökokoonpanon myötävirrän puolelle.

Happi- ja $TiCl_4$ -reagenssit yhdistettiin edellä mai-
20 nitussa reaktorissa suunnilleen stökiometrisessä suhtees-
sa lisättynä noin 10 paino-%:n happireagenssiylimäärällä.
Jokaisessa suoritetussa ajossa happi esikuumennettiin n.
927 °C:n lämpötilaan ennen sen syöttämistä hapetusreakto-
riin hapen syöttökokoonpanon kautta.

25 $TiCl_4$ -reagenssi lisättiin hapetusreaktoriin kahdes-
sa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheessa suunnilleen 75 pai-
no-% käytetystä kokonais- $TiCl_4$ -reagenssista esikuumennet-
tiin n. 815 °C:n lämpötilaan ja syötettiin hapetusreakto-
riin ensimmäisen $TiCl_4$:n syöttökokoonpanon läpi. Toisessa
30 vaiheessa loput $TiCl_4$ -reagenssista esikuumennettiin lämpö-
tilavälille n. 165 - 185 °C ja syötettiin hapetusreakto-
riin toisen $TiCl_4$:n syöttökokoonpanon avulla. Happi- ja
 $TiCl_4$ - reagenssien esikuumeneminen edellä selostettuun
lämpötilaan tuottaa ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä
35 reaktiolämpötilat välillä n. 1370 - 1482 °C ja toisessa
reaktiovyöhykkeessä lämpötilat n. 1260 - 1315 °C.

Kuten edellä mainittiin ja seuraavassa taulukossa esitetään hiukasmaisen kalsiumkloridin (KCl) eri määriä siirrettiin pneumaattisesti hapetusreaktorille ja syötettiin sen sisään. Jokaisessa ajossa KCl syötettiin hapetusreaktoriin kahtena erillisenä ja epäjatkuvana annoksena. Kussakin tapauksessa ensimmäinen annos syötettiin hapetusreaktoriin ja sekoitettiin esikuumennettuun happeen ylävirtaan ensimmäisestä $TiCl_4$:n syöttökoonpanosta ja ensimmäisestä reaktiovyöhykkeestä. Tämän ensimmäisen KCl-annoksen määrä vaihteli n. 8 - 14 miljoonasosan välillä laskettuna valmistettavan pigmentin painosta. Toinen annos tai loput KCl:sta syötettiin reaktorin ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen mainitun vyöhykkeen kohdassa, joka oli välittömästi toisen $TiCl_4$:n syöttökoonpanon ylävirtauspuolen vieressä. Tässä kohdassa $TiCl_4$ -reagenssin sen osan hapettuminen, joka syötettiin ensimmäisen $TiCl_4$:n syöttökoonpanon läpi, on mennyt oleellisesti loppuun.

Toisessa reaktiovyöhykkeessä tapahtuneen $TiCl_4$ -reagenssin loppuosan hapetuksen jälkeen toisesta reaktiovyöhykkeestä tuleva kuuma kaasuvirta jäähdytettiin nopeasti johtamalla tämä virta ulkoapäin jäähdytetyn putken läpi, joka oli asennettu tämän reaktiovyöhykkeen myötävirta- tai poistopäähän. Tähän kaasuvirtaan suspendoitunut TiO_2 -pigmenttituote erotettiin siitä tavanomaisella kiinteän aineen ja kaasun erotuslaitteistolla. Seuraava taulukko sisältää tätä koeajosarjaa koskevat tulokset.

Vertailun vuoksi suoritettiin kaksi lisäajoa oleellisesti samalla tavoin sillä poikkeuksella, että koko KCl-lisäaineen lisäys suoritettiin yhtenä annoksena. Tämä ainoa annos syötettiin hapetusreaktoriin ja sekoitettiin happireagenssiin ylävirtaan ensimmäisestä $TiCl_4$:n syöttökoonpanosta ja ensimmäisestä reaktiovyöhykkeestä. Seuraavassa taulukossa nämä vertailuesimerkit on merkitty ajonumeroiksi A ja B.

Taulukko

	Ajo	lisätty, KCl (ppm)			CBU- arvo
		Annos	Annos	Yhteensä	
5	<u>n:o</u>	<u>n:o 1</u>	<u>n:o 2</u>		
	1	8	293	301	- 3,4
	2	12	293	305	- 4,9
	3	16	293	309	- 5,4
	4	30	293	323	- 6,7
10	5	44	293	337	- 8,0
	A	101	0	101	- 12,4
	B	146	0	146	- 6,1

- 15 Tämän keksinnön mukaisesti valmistetuilla TiO_2 -pigmenteillä (ts. ajot n:ot 1 - 5) oli kaikilla rutiilipitoisuudet $\geq 99,5\%$ ja kaikki oli helppo erottaa kaasuvirrasta, johon ne oli suspendoitu ja tukkimatta suodatuslaitteistoa, joka liittyi käytettyyn kiinteään aineen ja kaasun erotuslaitteistoon. Sitävastoin vertailuesimerkeissä A ja
- 20 B valmistetulla TiO_2 -pigmentillä oli pienet rutiilipitoisuudet eli 97,5 ja 99,3 % samassa järjestyksessä ja erotettaessa niitä kiinteiden aineiden ja kaasun erotuslaitteistossa ne pyrkivät tukkimaan siinä käytetyn suodatuslaitteiston.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä rutiilititaanidioksidipigmentin valmistamiseksi titaanihalogenidin ja hapetuskaasun seoksen reaktiolla höyryfaasissa höyryfaasihapetusreaktorin reaktiovyöhykkeessä vähintään 800 °C:n lämpötilassa lisätyn metalli-onia sisältävän yhdisteen läsnäollessa, joka metalli on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmien IA, IIA ja lantanidisarjan metalleista, jota metalli-onia sisältävää yhdistettä on läsnä n. 100 - 1000 miljoonasosan kokonaismäärä laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin painosta, t u n n e t t u siitä, että:

syötetään mainittu metalli-onia sisältävä yhdiste mainitussa reaktiovyöhykkeessä olevaan titaanihalogenidin ja hapetuskaasun reaktioseokseen erillisinä ja epäjatkuvin annoksina, jotka annokset koostuvat ensimmäisestä annoksesta ja vähintään yhdestä lisäännoksesta, jolloin mainittu ensimmäinen annos syötetään mainittuun reaktioon mainitun reaktiovyöhykkeen kohdassa, joka on reaktiovyöhykkeessä ennen mainitun titaanihalogenidin ja hapetuskaasun välisen reaktion alkua, ja jolloin vähintään yksi lisäännos syötetään mainittuun reaktiovyöhykkeeseen kohdassa, joka on reaktiovyöhykkeessä sen jälkeen, kun ainakin noin 20 paino-% titaanihalogenista on reagoinut hapetuskaasun kanssa; ja

otetaan titaanidioksidipigmentti talteen oleellisesti tuotetussa muodossa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun metalli-onia sisältävän yhdisteen ensimmäinen annos käsittää n. 5 - 50 miljoonasosaa laskettuna valmistettavan titaanidioksidipigmentin painosta, mainitun metalli-onia sisältävän yhdisteen lisätyistä kokonaismäärästä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään yksi lisäännos mainittua

metalli-ionia sisältävää yhdistettä käsittää loput mainitun metalli-ionia sisältävän yhdisteen lisätystä kokonaismäärästä.

5 4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu titaanihalogenidi on titaanitetrakloridi.

10 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun titaanihalogenidin ja mainitun hapetuskaasun seoksen reaktio suoritetaan lämpötilassa, joka vaihtelee välillä n. 1200 - 1500 °C.

 6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli-ionia sisältävässä yhdisteessä oleva metalli on valittu alkuaineiden jaksollisen järjestelmän ryhmän IA alkuaineista.

15 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että metalli on kalium.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av ett rutiltitan-
dioxidpigment genom reaktion av en blandning, som består
5 av en titanhalogenid och en oxiderande gas, i ångfas i
reaktionszonen av en ångfasoxiderationsreaktor vid en tem-
peratur av åtminstone 800 °C i närvaro av en tillsatt fö-
rening som innehåller en metalljon, vilken metall valts ur
10 grupperna IA, IIA och lantanidmetall serien i det perio-
diska systemet och vilken metalljonhaltiga föreningen är
närvarande i en totalmängd av ca 100 - 1 000 ppm, baserat
på vikten av titandioxidpigmentet som produceras, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att

den metalljonhaltiga föreningen införs i reaktions-
15 blandningen av titanhalogeniden och den oxiderande gasen i
reaktionszonen i separata och enskilda inkrement, vilka
inkrementen omfattar ett första inkrement och åtminstone
ett ytterligare inkrement, varvid det första inkrementet
införs till reaktionen vid en punkt av reaktionszonen som
20 ligger före begynnandet av reaktionen mellan titanhaloge-
niden och den oxiderande gasen inom reaktionszonen, och
varvid det åtminstone ena ytterligare inkrementet införs i
reaktionszonen vid en punkt som ligger i reaktionszonen
efter att åtminstone ca 20 vikt-% av titanhalogeniden rea-
25 gerats med den oxiderande gasen; och

titandioxidpigmentet tillvaratages väsentligen i
producerad form.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att det första inkrementet av den
30 metalljonhaltiga föreningen omfattar ca 5 - 50 ppm, base-
rat på vikten av titandioxidpigmentet som produceras, av
totalmängden tillsatt metalljonhaltig förening.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att åtminstone ett ytterligare in-
35 krement av den metalljonhaltiga föreningen omfattar åter-
stoden av totalmängden tillsatt metalljonhaltig förening.

4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att titanhalogeniden är titantetra-
klorid.

5 5. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att reaktionen av blandningen av
titanhalogeniden och den oxiderande gasen utförs vid en
temperatur som varierar inom området ca 1200 - 1500 °C.

10 6. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att metallen i den metalljonhaltiga
föreningen är en metall, vilken valts ur element av grup-
pen IA i det periodiska systemet.

7. Förfarande enligt patentkrav 6, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att metallen är kalium.