



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58112

C (45) Patentti myönnetty 10.12.1980
Patent meddelat

(51) Kv.kk.³/Int.Cl.³ C 01 G 23/04, C 01 B 13/22

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	2920/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	07.10.74
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	07.10.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	09.04.75
(44) Nähtävölkälpänon ja kuul.julkalsun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	29.08.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuolkeus — Begärd prioritet	08.10.73

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2350469.0

- (71) Kronos Titan-GmbH, 5090 Leverkusen 1, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Achim Hartmann, Leverkusen, Achim Kulling, Leverkusen, Hans Thumm, Leverkusen, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä sellaisten alkuaineiden hienojakoisten oksidien valmistamiseksi, joiden kloridit ovat helposti haihtuvia - Förfarande för framställning av finfördelade oxider av grundämnen, vilkas klorider är lättflyktiga

Keksintö koskee menetelmää sellaisten alkuaineiden hienojakoisten oksidien valmistamiseksi, joiden kloridit ovat helposti haihtuvia, reagoittamalla vastaavia klorideja hapen tai happipitoisen kaasun kanssa korkeissa lämpötiloissa.

On tunnettua valmistaa hienojakoisia oksideja, esim. titaanioksidia, siten, että haihtuvaa kloridia, esim. titaanitetrakloridia ja happea tai happipitoista kaasua johdetaan hapetuskammioon joko toisiinsa sekoitettuna tai erikseen. Hapetuskammiossa tapahtuu korkeissa lämpötiloissa reaktio, jossa muodostuu vastaavaa oksidia, esim. titaanidioksidia, hienojakoisessa muodossa ja klooria. Tarvittavien korkeiden lämpötilojen saavuttamiseksi tulee ainakin toinen kahdesta reaktiokomponentista kuumentaa ennen johtamista hapetuskammioon ja/tai täytyy tuoda jotain muuta ainetta, joka joko kuumentetaan ennen hapetuskammioon johtamista korkeaan lämpötilaan tai poltetaan hapetuskammion sisällä, jolloin muodostuu lämpöä. Hapetuskammio voi olla joko tyhjä tai siinä voi olla karkeiden osasten muodostama fluidisoitu kerros. Saatu kaasun ja kiinteän aineen seos, jonka lämpötila on yleensä yli 1000°C, täytyy jäähdyttää hapetuskammioista poistumisen jälkeen ennen kuin kiinteä aine erotetaan seok-

sesta. Jäähdytys voidaan suorittaa sekoittamalla seokseen kylmää kaasua ja/tai epäsuorasti ulkopuolelta jäähdytetyssä lämmönvaihtajassa. Pigmentin erottaminen suoritetaan suodattimessa ja/tai syklonissa ja/tai jossain muussa sopivassa laitteessa. Oksidi voidaan erottaa kuivana tai pesemällä sopivalla, esimerkiksi vesipitoisella nesteellä. Pigmentin erottamisen jälkeen pyritään kloori johtamaan kloorauslaitokseen vastaavan kloridin valmistamiseksi uudelleen valmistaa tai jostakin muusta oksidimateriaalista, jota käytetään uudelleen lähtötuotteena oksidin valmistamiseksi. Tätä varten on välttämätöntä puristaa klooripitoinen kaasu paineen alaiseksi ennen sen johtamista kloorauslaitokseen kloorauslaitoksessa tapahtuvien painehäviöiden voittamiseksi. Tämän yhteydessä esiintyy vaikeuksia, jotka johtuvat erityisesti siitä, että klooripitoinen kaasu sisältää pieniä määriä ei-reagoineutta kloridia, oksidikloridia ja oksidihiukkasia, joita erotuslaite ei pidättänyt pigmentin erotuksen yhteydessä. Nämä aineet tarttuvat kompressoreihin ja muodostavat kerrostumia. Tämän takia aiheutuu toistuvia käyttöhäiriöitä. Tämän vuoksi on ehdottoman välttämätöntä vapauttaa klooripitoinen kaasu näistä aineista ennen kaasun kokoonpuristamista.

Saksalaisessa hakemusjulkaisussa 1 817 347 on ehdotettu kaasun pesemistä 50°C ei-ylittävässä lämpötilassa väkevällä rikkihapolla ja puristamalla sen jälkeen neste-mäntä-kompressorilaitteessa käyttäen työnesteenä väkevää rikkihappoa. Sen jälkeen kaasu johdetaan erotuslaitteeseen kiinteän aineen ja rikkihapon jäännösmäärien poistamiseksi ennen kaasun johtamista kloorauslaitokseen. Menetelmällä on huomattavia epäkohtia. Pesemällä erotetut aineet reagoivat muodostaen sulfaattia ja menetetään prosessista. Sulfaatin muodostuksen vuoksi suurenee sitäpaitsi rikkihapon viskositeetti, niin että se on vaikeasti käsiteltävää ja täytyy usein korvata tuoreella rikkihapolla. Kylmä kokoonpuristettu kaasu täytyy kuumentaa uudelleen ennen kloorauslaitokseen johtamista tai kloorauslaitoksessa täytyy lisäksi polttaa huomattava määrä polttoainetta, esimerkiksi koksia, kloorauksen ylläpitämiseksi. Koko laitos jäähdytysaggregaatteineen, pesulaitteineen, kompressoreineen ja jäännöksen erotuslaitteineen on hyvin monimutkainen, tämän vuoksi esiintyy vaikeuksia prosessin säätämiseksi. Kojeet ovat alttiita häiriöille ja aiheuttavat korkeita korjauskustannuksia.

Nyt on keksitty uusi menetelmä sellaisten alkuaineiden hienojakoisten oksidien valmistamiseksi, joiden kloridit ovat helposti haihtuvia, reagoittamalla vastaavia klorideja hapen tai happipitoisen kaasun kanssa korkeissa lämpötiloissa, jolla menetelmällä ei ole mainittuja epäkohtia. Menetelmälle on tunnusomaista se, että reaktio suoritetaan alle 1,4 aty:n ylipaineessa ja reaktioseos johdetaan, ylipaineesta johtuen, ilman uutta kokoonpuristusta seuraavien vaiheiden kautta kloorausvaiheeseen, jossa kyseessä olevaa kloridia muodostuu uudelleen.

Tämän menetelmän eräs oleellinen etu on siinä, että hapetuskammiossa vallitseva paine riittää johtamaan reaktioseoksen laitoksen kaikkien sen jälkeen olevien osien läpi siten, että oksidin poistamisen jälkeen reaktioseos

voidaan johtaa riittäväällä ylipaineella kloorauslaitokseen ilman että tarvitaan väliin sovitettuja kompressoreja. Ainoa kohta, jossa painetta synnytetään, on se kohta, jossa reaktiokomponentit johdetaan hapetuskammioon. Tällöin on paljon korkeampi oksidin erotuslaitteen kuormitus mahdollinen kuin tunnetuissa menetelmissä. Kysymyksen ollessa samansuuruisesta käsiteltävästä ainemäärästä voi erotuslaite olla pienempi tai samalla erotuslaitteen mitoituksella voidaan käsiteltävää ainemäärää suurentaa. Sama pätee itse hapetuskammion ja hapetuskammion jälkeen olevalle jäähdytyslaitteelle. Eräs keksinnön mukaisen menetelmän lisäetuna on siinä, että ei ole välttämätöntä pestä oksideista vapautettua kaasua rikkihapolla ja suorittaa jälkipuhdistusta. Pesulaitoksen poisjäämisen kanssa poistuu myös se haitta, että ei-reagoineita klorideja ja oksidiklorideja menetetään. Nämä voidaan päinvastoin johtaa koko laitoksen läpi kloorauslaitokseen. Kloridin hapettaminen voidaan tämän vuoksi suorittaa olosuhteista riippuen siten, että se tapahtuu epätäydellisesti, so. että merkittävä osa kloridia ei reagoi hapetuskammiossa. Tähän asti on hapetus täytynyt suorittaa mahdollisimman korkeissa lämpötiloissa kloridin reaktion saamiseksi tapahtumaan mahdollisimman täydellisesti, kun taas keksinnön mukaisessa menetelmässä on mahdollista työskennellä alemmissa lämpötiloissa. Tällöin voidaan toisaalta säästää energiaa reaktiokomponenttien esikuumennusta varten ja toisaalta voi jäähdytyslaite reaktioseosta varten olla pienempi ja/tai yksinkertaisempi kuin tunnetuissa menetelmissä. Siinä tapauksessa, että käytetään palavia apukaasuja, on tarvittava määrä vähäisempi kuin vastaavissa tunnetuissa menetelmissä. Ne voidaan myöskin jättää kokonaan pois. Koska oksidin kaasuseoksesta erottamisen jälkeen ei tarvita mitään kompressoreja, ei ole tarpeen jäähdyttää kaasua alempaan lämpötilaan kuin mitä on ehdottomasti välttämätöntä oksidin erottamista varten. Tämän johdosta on mahdollista johtaa kaasu kloorauslaitokseen korkeammassa lämpötilassa kuin tähän asti. Tällä tavalla pienenee polttoaineen tarve kloorauslaitoksessa.

Koko laitos hapetuskammioineen ja kloorauslaitoksineen on rakenteeltaan yksinkertainen; prosessia voidaan helposti säätää.

Hapetuskammiossa käytettävän ylipaineen alaraja riippuu mm. koko laitoksen mitoituksista, yksityisten aineiden käytettävistä määristä ja muista reaktio-olosuhteista. Ne voidaan helposti selvittää kokeilla kulloistakin tapausta varten. Oleellista on vain se, että hapetuskammiossa vallitseva ylipaine riittää voittamaan painehäviön jäähdytyslaitoksessa, oksidin erotuslaitteessa ja kloorauslaitoksessa.

On edullista, jos reaktiossa syntynyt reaktioseos jäähdytetään sen poistuttua hapetuskammiosta jäähdyttämällä epäsuorasti lämmönvaihtajassa. Johdossa vallitsevan ylipaineen ansiosta saavutetaan parantunut lämmönsiirto. Jäähdytyskaasua varten ei tarvita mitään kompressoreja. Myöskään ei ole tarpeen jäähdyttää voimakkaasti reaktioseoksen jäähdytystä varten tarvittavaa reaktio-kaasun osaa.

Eräs keksinnön edullinen toteutusmuoto perustuu siihen, että reaktioseos jäähdytetään ylipaineen alaisena välille 200-400°C ja oksidin erottamisen jälkeen johdetaan ilman enempää jäähdytystä ja kompressoreja käyttämättä kloorauslaitokseen, jossa muodostuu malmin tai jonkin muun oksidisen materiaalin kanssa tapahtuvan reaktion johdosta uudelleen kyseistä kloridia. Kloori ja ei-reagoanut kloridi johdetaan kiertokulussa ilman että koko laitoksessa tapahtuu häviöitä ja häiriöitä.

Keksinnön mukaisen menetelmän eräälle erityisen edulliselle suoritusmuodolle on tunnusomaista se, että alkuaaine on titaani ja valmistetaan titaanidioksidipigmenttiä. Tässä tapauksessa reagoitetaan kloridina titaanitetrakloridia. On tietysti mahdollista johtaa titaanitetrakloridin ohella sinänsä tunnetulla tavalla hapetuskammioon vähäisiä määriä muita aineita, jotka edistävät pigmentin muodostusta, erityisesti rutiilipigmentin muodostusta, tai vaikuttavat osasten suuruuteen. Esimerkkejä ovat aluminiumkloridi, vesihöyry tai alkalimetalliyhdisteet. On myös mahdollista lisätä sinänsä tunnetulla tavalla reaktion jälkeen aineita, jotka muodostavat päällysteen pigmenttiosasille. Tässä tapauksessa on keksinnön mukainen menetelmä erityisen edullinen, koska usein lisättäessä jälkeensä muita metallihaloideja kuumaan reaktioseokseen tapahtuu näiden metallihaloideiden reaktio muodostuneen titaanidioksidin osan kanssa, jolloin muodostuu titaanitetrakloridia. Muodostunut titaanitetrakloridi häiritsee yhtä vähän kuin hapetuskammiossa ei-reagoanut titaanitetrakloridi reaktioseoksen jatkokäsittelyn yhteydessä.

Muita esimerkkejä helposti haihtuvista klorideista, joista voidaan valmistaa vastaavia oksideja, ovat mm. piin, aluminiumin ja sirkoniumin kloridit.

Keksinnön mukaisen menetelmän vielä eräälle edulliselle suoritusmuodolle on tunnusomaista se, että alkuaaine on rauta ja valmistetaan rautaoksidia. Useimmat titaanimalmat ovat voimakkaasti rautapitoisia ja titaanidioksidipigmenttejä valmistettaessa syntyy suuria määriä rautayhdisteitä, jotka kuormittavat prosessia eivätkä ole käyttökelpoisia tai vain vaikeasti käytettävissä. Tämän vuoksi on usein pyritty ennen titaanidioksidin valmistusta poistamaan malmista ainakin osa raudasta jotta titaanitetrakloridin valmistukseen käyttää rautaköyhää materiaalia. Lisäksi täytyy muodostunut titaanitetrakloridi vapauttaa samanaikaisesti muodostuneesta rautakloridista. Kummassakin tapauksessa syntyy suuria määriä rautatrikloridia. Nämä voidaan muuttaa keksinnön mukaisen menetelmän avulla ilman energiakustannuksia rautaoksidiksi, jota voidaan käyttää pigmenttinä tai joka soveltuu metallisen raudan valmistukseen.

Hapetuskammiosta poistuvasta reaktioseoksesta voidaan oksidi poistaa sinänsä tunnetulla tavalla pesemällä nesteellä; erityisen edullista on kuitenkin, jos oksidin erottaminen suoritetaan kuivaa tietä suodattimessa ja/tai syklonisessa. Reaktioseoksessa vallitsevan ylipaineen johdosta suurenee oksidikonsentraatio siinä ja tapahtuu agglomeraattien voimistunutta muodostumista, jotka voidaan helposti erottaa. Tämän vuoksi voi oksidinerotuslaite olla samanlaisin

erotustuloksin pienempi kuin tunnetuissa menetelmissä tai oksidin erotuslaitteen ollessa samansuuruinen on sen suorituskyky suurempi. Lisäksi on painehäviö vähäinen, niin että oksidinerotuslaitteen takana jäljellä oleva paine riittää siirtämään seoksen kloorauslaitokseen ilman uudistettua kompressiota. Valittaessa sopivaa suodatusmateriaalia tai seinämateriaalia syklonia varten voidaan oksidin erottaminen suorittaa verraten korkeissa lämpötiloissa, jolloin kloorauksessa säästetään energiaa. Oksidin erotuksen yhteydessä ei neste tai nesteen höyryt tee reaktioseosta epäpuhtaaksi eikä tällöin synny ei-reagoineen kloridin häviöitä, mikä tapahtuisi suoritettaessa märkäerotus pesukäsittelyaineen.

Esimerkki

Käytettiin hapetuskammiota, joka oli rakennettu oleellisesti samalla tavalla kuin saksalaisessa patenttijulkaisussa 1 592 529 kuvattu kammio ja jonka sisähalkaisija oli 130 mm ja pituus titaanitetrakloridin syöttökohtien alapuolella 1000 mm. Tähän hapetuskammioon johdettiin $96 \text{ Nm}^3/\text{h}$ happea ja 500 kg/h titaanitetrakloridia, jotka oli esikuumennettu 250°C :seen vast. 350°C :seen.

Yhdessä titaanitetrakloridin kanssa johdettiin sisään niin paljon alumiiniumkloridia, että muodostuneessa titaanidioksidipigmentissä oli 2 % Al_2O_3 . Lisäksi johdettiin sisään $32 \text{ Nm}^3/\text{h}$ huoneenlämpötilaista hiilimonoksidia ja poltettiin hapetuskammion yläosassa. Reaktio tapahtui 1,2 aty:n ylipaineessa. Välittömästi hapetuskammioista poistuttuaan oli reaktioseoksen lämpötila 1500°C . Reaktio tapahtui 99,7 %:sesti. Reaktioseos johdettiin 9 metrin pituisen alumiinisen jäähdytysputken läpi, jonka sisähalkaisija oli 100 mm ja jota jäähdytettiin ulkoapäin vedellä. Pigmenttikerrostumien muodostumisen estämiseksi johdettiin reaktioseokseen ennen jäähdytysputkeen johtamista 10 kg/h hiekkaa. Reaktioseos poistui jäähdytysputkesta 400°C :n lämpötilassa; paine oli laskenut vain vähäisen. Tämän jälkeen reaktioseos johdettiin suodatuslaitokseen, jonka suodatuspinnan suuruus oli 5 m^2 . Painehäviö suodatuslaitoksessa oli 0,061 at. Hiekka ja erottunut pigmentti poistettiin kierukan avulla ja erotettiin ja käsiteltiin edelleen tunnetulla tavalla. Suodatuslaitoksesta poistuesaan oli kaasun paine 1,0 aty ja lämpötila 350°C ja se johdettiin suoraan kloorauslaitokseen, jossa muodostettiin uudelleen titaanitetrakloridia.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä sellaisten alkuaineiden hienojakoisten oksidien valmistamiseksi, joiden kloridit ovat helposti haihtuvia, saattamalla vastaavat kloridit reagoimaan hapen tai happipitoisen kaasun kanssa korkeissa lämpötiloissa, erottamalla oksidit ja johtamalla reaktiokaasut kloorausvaiheeseen, t u n n e t t u siitä, että reaktio suoritetaan alle 1,4 aty:n ylipaineessa ja reaktioseos johdetaan, ylipaineesta johtuen, ilman uutta kokoonpuristusta seuraavien vaiheiden kautta kloorausvaiheeseen, jossa kyseessä olevaa kloridia muodostuu uudelleen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiossa syntynyt reaktioseos jäähdytetään sen poistuttua hapetuskammioista epäsuoran jäähdytyksen avulla lämmönvaihtajassa.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioseos jäähdytetään ylipaineen alaisena välille 200-400° ja oksidin erottamisen jälkeen johdetaan ilman enempää jäähdytystä ja kompressoreja käyttämättä kloorauslaitokseen, jossa malmin tai jonkin muun oksidimateriaalin kanssa tapahtuvan reagoittamisen avulla muodostetaan uudelleen vastaavaa kloridia.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuaine on titaani ja valmistetaan titaanidioksidipigmenttiä.

5. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkuaine on rauta ja valmistetaan rautaoksidia.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että oksidin erottaminen suoritetaan kuivaa tietä suodattimessa ja/tai syklonissa.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av finfördelade oxider av grundämnen, vilkas klorider är lättflyktiga, genom att omsätta motsvarande klorider med syre eller en syrehaltig gas vid höga temperaturer, avskilja oxiderna och leda reaktionsgaserna till kloreringssteget, k ä n n e t e c k n a t därav, att omsättningen sker i ett övertryck under 1,4 aty och reaktionsblandningen leds, på grund av övertrycket, utan ny komprimering via de följande stegen till kloreringssteget, där ifrågavarande klorid bildas på nytt.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vid omsättningen uppkomna reaktionsblandningen, efter det den lämnat oxidationskammaren, avkyls genom indirekt avkylning i en värmebytare.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att reaktionsblandningen avkyls vid övertryck till 200-400°C och efter avskiljandet av oxiden utan ytterligare avkylning och utan användning av kompressorer leds i en kloreringsanläggning, vari ifrågavarande klorid bildas på nytt genom omsättning med en malm eller ett annat oxidiskt material.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att grundämnet är titan och att man framställer titandioxid-pigment.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att grundämnet är järn och att man framställer järnoxid.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att avskiljningen av oxiden sker på torr väg i ett filter och/eller en cyklon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 526 477 (C 01 G 23/02), 3 690 828 (C 01 G 23/00).