



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 57963

C (45) Patentti myönnetty 10 11 1980
Patent meddelat

(51) Kv.Ik.³/Int.Cl.³ C 09 C 1/36

(21) Patenttihakemus — Patentansöknin	3431/72
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.12.72
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	04.12.72
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	11.06.73
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	10.12.71

Italia-Italien(IT) 32207 A/71

- (71) Montecatini Edison S.p.A., 31, Foro Buonaparte, Milano, Italia-Italien(IT),
The New Jersey Zinc Company, 2045 City Line Road, Bethlehem, Pennsylv-
vania 18017, USA(US)
- (72) Gianfranco Bedetti, Milano, Giovanni Pieri, Novara, Aldo Ducato,
Novara, Italia-Italien(IT), Llewellyn John Held, Palmerton, Pa., USA(US)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä titaanidioksidin valmistamiseksi, jolla on säädetty osasten
suuruus - Förfarande för framställning av titandioxid med reglerad par-
tikelstorlek

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää titaanidioksidin valmistamiseksi,
jolla on pigmenttimäiset ominaisuudet, saattamalla titaanitetrakloridi reagoimaan
kaasufaasissa hapettavan kaasun kanssa, nimittäin hapen tai happea sisältävien
kaasujen kanssa, seuraavan reaktion mukaisesti:



Tämä reaktio suoritetaan yleensä lämpötilassa, joka on yli 1000°C ja on
edullisesti välillä 1100 ja 1500°C, sekoittamalla kaasutettu ja esikuumennettu
titaanitetrakloridi hapettavan kaasun kanssa, joka myös on esikuumennettu.

Siinä tapauksessa, että titaanidioksidia käytetään pigmenttinä, tulee ti-
taanitetrakloridin hapetuksesta saatujen kiinteiden osasten keskimääräisen halkai-
sijan olla pienempi kuin 0,18 μ. Yleensä keskimääräisen halkaisijan tulee olla
välillä 0,18 ja 0,26 μ. Tällä alueella yritetään saada tuote, jolla on määrätty
keskihalkaisija, pikemminkin kuin sellainen, jonka käyttötarkoituksen mukaan

pigmentti valmistetaan. Esim. pigmentit, joiden keskimääräinen halkaisija on välillä 0,20 ja 0,26 μ , ovat edullisimpia emaleissa käytettäviksi, kun taas pigmentit, joiden keskimääräinen halkaisija on alueella 0,18 - 0,21 μ , ovat edullisimpia plastisissa materiaaleissa.

Joka tapauksessa on välttämätöntä, että osasten halkaisijoiden jakautumiskäyrä on sangen lähellä keskimääräistä halkaisijaa.

On tunnettua, että titaanitetrakloridin hapettamisen aikana on mahdollista todeta useita muuttumisvaiheita: TiO_2 :n muodostamien kiinteiden alkeisosien muodostuminen kaasufaasissa (alkeisosien muodostusvaihe), näiden alkeisosien kasvu reagoivien aineiden heterogeenisen reaktion johdosta kiinteiden osasten pinnalla ja aglomeroituminen kahden tai useamman osasen anelastisen törmäyksen johdosta, jolloin muodostuu suurempia osasia.

On myös tunnettua, että osasten keskimääräinen halkaisija ja osasten jakautuminen riippuu siitä, jatkuuko alkeisosasten muodostusvaihe kasvuvaiheen aikana. Ensimmäisessä tapauksessa saadaan suurempi määrä pienemmän halkaisijan omaavia osasia (esim. alle 0,1 μ) kun taas kasvuvaiheen jatkuessa alkeisosien muodostusvaiheen aikana saadaan pienempi määrä suurempia osasia. Tämän johdosta on tärkeätä, että selllaisten osasten saamiseksi, joiden keskimääräinen halkaisija ei ole pienempi kuin 0,18 μ , on TiCl_4 :n hapetusreaktio suoritettava siten, että kasvuvaihe jatkuu alkeisosasten muodostusvaiheen jälkeen.

Tämän saavuttamiseksi on ehdotettu käytettäväksi muutamia menetelmiä TiCl_4 :n hapettamiseksi, jolloin tapahtuu määrätty reaktiotuotteen uudelleenkierrättäminen reagenssien sekoitusvyöhykkeeseen. Tämä kiinteiden osasten uudelleenkierrättäminen aikaansaa määrätynlaisen alkeisosasten muodostumisen reagenssien sekoitusvyöhykkeessä, koska se aikaansaa siellä TiO_2 -alkeisosasia, jotka kasvavat muodostaen suurempia osasia. Niinpä on ehdotettu käyttää menetelmää, jossa käytetään hyväksi säteensuuntaista reaktoria (ja erikoisesti reaktoria, jossa reagoivan aineen virta on pääasiallisesti aksiaalinen ja muiden reagenssien virran suunta pääasiallisesti säteittäinen), joka on sellaista lajia, jonka aksiaalileikkaus on esitetty kaaviolisesti kuviossa 1. Tämän reaktorin muodostaa sylinterimäinen putkiosa 1, jonka alaosa yhtyy myös sylinterimäiseen reaktiokammioon 2 katkaistun kartion muotoisen alaspäin laajenevan putken 3 välityksellä.

Tämän menetelmän mukaisesti hapettava kaasu, joka on esikuumennettu ja saatettu pyörteilevään liikkeeseen, johdetaan yläosasta ylemmän sylinterimäisen osan kautta, kun taas kaasutettu ja esikuumennettu titaanitetrakloridi johdetaan rengasmaisen raon 4 kautta, joka on tehty ylempään sylinterimäiseen putken osaan katkais-

tun kartion muotoisen kappaleen kapeamman osan läheisyyteen.

Kuitenkaan ei tässä käsittelyssä tuotteiden uudelleenkierrättäminen (esitetty kuviossa 1 pienillä nuolilla) aikaansaa riittävää alkeisosasten muodostumista, koska uudelleenkierrätys on rajoitettu kapeaan vyöhykkeeseen lähelle kammion seinää raon jälkeen ja tällöin saadaan epätäydellisesti reagoineita tuotteita, joiden lämpötila on sangen alhainen ja lähellä sekoituslämpötilaa. Tarkoituksella aikaansaada tehokkaampi uudelleenkierto ja tämän johdosta sellaisen tuotteen saamiseksi, jolla on paremmat pigmenttiominaisuudet, on ehdotettu käytettäväksi toista menetelmää, joka voidaan toteuttaa sen tyyppisen säteittäisen reaktorin avulla, joka on esitetty aksiaalileikkauksena kaaviollisesti kuviossa 2.

Tämän reaktorin muodostaa sylinterimäinen putki 1, jonka alaosa on yhdistetty myös sylinterimäiseen reaktiokammioon 2 katkaistun kartion muotoisen osan 3 välityksellä.

Tämän menetelmän mukaisesti hapettava kaasu, joka on esikuumennettu ja jolle on annettu pyörteilevä liike, johdetaan yläosasta ylemmän sylinterimäisen osan kautta, kun taas kaasutettu ja esikuumennettu titaanitetrakloridi johdetaan reaktiokammiossa olevan rengasmaisen raon 4 kautta.

Hapettava kuuma kaasu, joka tulee reaktorin katkaistun kartion muotoiseen osaan, kerääntyy seiniä pitkin pyörteilevän liikkeen aiheuttaman keskipakoisvoiman johdosta. Samanaikaisesti tullessaan katkaistun kartion muotoiseen osaan eroittuvat osavirrat toisistaan vyöhykkeessä, joka on lähellä reaktorin akselia. Tämän johdosta on virtauksen liike laajenevassa putkessa pyörteilevä ja alaspäin suunnattu lähellä seiniä sekä pyörteilevä ja ylöspäin suunnattu keskeisessä vyöhykkeessä. Tällä tavoin tapahtuu voimakas kiinteiden tuotteiden uudelleenkierto, joka tapahtuu ennen TiCl_4 :n syöttövyöhykettä ja samanaikaisesti tapahtuu TiCl_4 :n joutuminen korkeassa lämpötilassa olevaan happirikkaaseen vyöhykkeeseen ennen TiCl_4 :n syöttövyöhykettä. Tässä vyöhykkeessä edistetään kiinteiden tuotteiden kasvuprosessia, jolloin muodostuu uusia alkeisosasia ja näinollen pienempi määrä suurempia TiO_2 -osasia.

Sellaisessa käsittelyssä, joka on esitetty kuviossa 1, on sellaisten titaanidioksidiosasten saamiseksi, joilla on pigmenttidimensiot, välttämätöntä toimia käyttäen sellaisia reaktoreita, joilla on erittäin suuret dimensiot, ja tämän johdosta niissä esiintyy tunnettuina haittoina laskeutumia ja tukkeutumia. Kuviossa 2 esitettyssä käsittelyssä ei ole haittoja, mutta osasten suuruuden (keskimääräinen halkaisija ja osasten dimensioiden jakautuminen) vaihteleva pigmenttialueella ei ole mahdollista käytettäessä määrätyn suuruista reaktoria. Tämä haitta sisältyy kuitenkin myös kuviossa 1 esitettyyn käsittelytapaan. Esillä olevan keksinnön

tarkoituksena on tämän johdosta sellaisen menetelmän aikaansaaminen titaanidioksidin valmistamiseksi, jolla on pigmenttiominaisuudet, joka mahdollistaa halutut vaihtelut riippuen pigmentin käyttötarkoituksesta saatujen osasten koon suhteen, jolloin sekä titaanitetrakloridin virtaus että hapettavan kaasun virtaus ja reaktorin pääasialliset geometriset ominaisuudet jäävät ennalleen (ylemmän sylinterimäisen putken halkaisija, reaktiokammion halkaisija, katkaistun kartion korkeus ja reaktiokammion korkeus).

Nämä ja muut päämäärät voidaan aikaansaada esillä olevan keksinnön avulla, joka koskee menetelmää titaanidioksidin saamiseksi, jolla on pigmenttiominaisuudet, sellaisten osasten muodossa, joilla on määrätty osasten suuruus, hapettamalla titaanitetrakloridia, joka on kaasutettu ja yleensä esikuumennettu lämpötilaan $400-600^{\circ}\text{C}$ reaktorissa, jonka muodostaa pääasiallisesti sylinterimäinen putki, jonka alaosa on yhdistetty alaspäin laajenevan putken, edullisesti katkaistun kartion muotoisen putken, välityksellä sylinterimäiseen reaktiokammioon, jonka halkaisija on D , syöttämällä tämän ylemmän sylinterimäisen osan lävitse lämpötilaan $1700-2300^{\circ}\text{C}$ esikuumennettua hapettavaa kaasua ja aikaansaamalla pyörteilevä liike, jonka pyörteiden lukumäärä on välillä $0,2$ ja 20 . Tälle menetelmälle on tunnusomaista se, että titaanitetrakloridia johdetaan sellaisen rengasmaisen raon kautta, jonka halkaisija on D' ja joka on tehty reaktorin katkaistun kartion muotoiseen putki-osaan, ja joka sijaitsee siten, että suhde D'/D on pienempi kuin 1 ja suurempi tai yhtä suuri kuin $0,20$.

Todellisuudessa olemme todenneet, että kaikkien muiden olosuhteiden ollessa ennallaan riippuu saatujen osasten keskimääräinen halkaisija ja niiden vaihtelukerroin suhteessa D'/D raon halkaisijan ja reaktiokammion halkaisijan välillä. Tarkemmin sanoen tällaiset vaihtelut voidaan aikaansaada pitämällä nämä arvot alueella $0,20-1$.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan suorittaa käyttäen sellaista reaktoria, jonka aksiaalileikkaus on esitetty kaaviollisesti kuviossa 3, nimittäin reaktoria, jossa on sylinterimäinen putkiosa 1, jonka sisähalkaisija on d , ja jonka alapää on yhdistetty sylinterimäiseen reaktiokammioon 2, jonka sisähalkaisija on D on suurempi kuin d , alaspäin laajenevan putken 3 välityksellä, jolla on edullisesti katkaistun kartion muoto ja johon on sovitettu rengasmainen rako 4, jonka halkaisija on D' .

Rengasmaisen raon 4 halkaisijalla D' on sellainen arvo, että suhde D'/D on alle 1 , ja suurempi tai yhtä suuri kuin $0,20$. Toisin sanoen on olemassa kaksi raja-arvoa, joissa rako voi sijaita keksinnön mukaisesti:

a) alempi asema, jossa se sijaitsee melkein katkaistun kartion alemman osan kohdalla, so. äärettömän pienen, mutta ei 0-etäisyyden päässä katkaistun kartion muotoisen kappaleen alaosasta (vastaa D'/D -arvoa melkein 1);

b) korkeampi asema (jossa suhde D'/D on 0,20) lähellä katkaistun kartion yläosaa.

Rako voi olla tehty reaktorin katkaistun kartion muotoiseen seinään jompaan kumpaan näistä edellä mainituista kahdesta asemasta tai niiden välille.

Raon asennon valinta sen jälkeen, kun reaktorin kaikki geometriset ominaisuudet ja käsittelyolosuhteet on määrätty, tehdään pigmentin keskimääräisen halkaisijan suuruuden perusteella, joka on aikaansaattava. Suhteen D'/D kasvaessa kasvaa myös pigmentin keskimääräinen halkaisija. Kulma β katkaistun kartion muotoisen putkiosan 3 seinän ja reaktorin akselin välillä (so. kartion tulo-osan se kulma, johon kartion alaosa ihanteellisesti kuuluu), on välillä 5 ja 30° .

Katkaistun kartion muotoisen putken korkeus voi olla 0,5-10 kertaa sylinterimäisen reaktiokammion 2 halkaisija D . Raon sisäseinät 5 ja 6 muodostavat koltisuoraan reaktorin akselia vastaan kulman α jonka suuruus on välillä 0 ja 45° . Raon leveys, nimittäin sisäseiniä 5 ja 6 välinen etäisyys, on 1/100-10/100 ja edullisesti 1/100-6/100 reaktiokammion halkaisijasta D .

Hapetuskaasun muodostaa happi (tai happipitoinen kaasu), jota käytetään ylimäärin $TiCl_4$:ään nähden. Edullisesti käytetään 1,05-1,6 moolia O_2 1 moolia kohden $TiCl_4$.

Hapettava kaasu esikuumennetaan yleensä lämpötilaan $1700-2300^\circ C$ jolloin tekniikassa tunnetulla menetelmällä, esim. kuumentamalla suoraan apuliekin avulla, joka on saatu polttamalla CO :n ja O_2 :n seosta. Hapettavan kaasun johtaminen reaktoriin tapahtuu ylemmän sylinterimäisen putken lävitse käyttäen pyörteilevää liikettä pyörteiden lukumäärän ollessa välillä 0,20 ja 20.

Putken lävitse virtaavan kaasun pyörteiden lukumäärä (katso esim. artikkeleita, jonka ovat kirjoittaneet J. Chedaille, W. Leuckel, A.X. Chesters "Aerodynamic studies carried out on turbulent jets by the International Flame Research Foundation" aikakausjulkaisussa Journal of the Institute of Fuel, 39 (1966) 506 - 521) määritellään seuraavasti:

$$S = \frac{2 \cdot G}{d \cdot G_a}$$

jossa kaavassa merkinnät ovat seuraavat:

S = pyörteiden lukumäärä

G = liikemäärän momentin aksiaalivirtaus putken akselin suhteen putken vyöhykkeen lävitse

G_a = aksiaalisen liikemäärän akselin suuntainen virtaus putken poikkileikkauksen lävitse

d = putken se halkaisija, jonka lävitse kaasu virtaa.

Aksiaalivirtaus G on virtausnopeuden ja lineaarisen virtauksen tulo kertaa aksiaalinen pituus ja sitä voidaan esittää yksikössä $\text{Kg.m}^2.\text{sek.}^{-2}$, ulosvirtaus G_a on virtausnopeuden ja lineaarisen nopeuden tulo ja sitä voidaan esittää yksikössä Kg m. sek.^{-2} ja halkaisija d voidaan esittää metreinä.

Tämän johdosta S on dimensioton luku, joka ei vaihtelee yksiköiden käytettyä järjestelmää käytettäessä. Kun kaasun pyörteiden luku on 0, on kysymyksessä puhdas lineaarinen liike putken akselin suunnassa, ja pyörteiden lukumäärän ollessa ääretön on puhdas pyörimisliike (ilman aksiaalista komponenttia). Pyörteiden lukumäärän ollessa näiden kahden ääriarvon välissä on kysymyksessä sekä pyörivä että lineaarinen liike pitkin putken akselia, so. pyörteilevä liike.

Sellaiset laitteet, jotka ovat sopivia pyörteilevän liikkeen antamiseksi kaasuille (näitä laitteita nimitetään järempänä "pyörteilylaitteiksi"), ovat hyvin tunnettuja tältä alalta, jolloin esim.:

- 1 - kaasu johdetaan tangentin suunnassa sylinterimäiseen kammioon (kuten tapahtuu sykloneissa),
- 2 - kaasu johdetaan virtaamaan siipien kautta, jotka muodostavat määrätyn kulman putken akselin kanssa (kuten Kaplan-turbiinin siivet),
- 3 - kaasu johdetaan virtaamaan kanavien lävitse, jotka muodostavat kulman putken akselin kanssa (kuten kierukkasiivissä),
- 4 - kaasu johdetaan virtaamaan sellaisen putken lävitse, joka sisältää kierukan muotoisen siiven.

Titaanitetrakloridi, joka on kaasutettu ja esikuumennettu jollain sopivalla menetelmällä aina lämpötilaan, joka on yleensä välillä 400 ja 600°C , johdetaan reaktoriin rengasmaisen raon kautta. TiCl_4 :n ja hapettavan kaasun liikemäärien suhde ylemmässä sylinterimäisessä putkessa on tavallisesti välillä 0,05 ja 1,75.

Tavallisesti lisätään rutiilinmuodostamisainetta, esim. AlCl_3 tai TiCl_3 , TiCl_4 :ään 0,1 - 2 paino-% viimeainitusta laskettuna.

Reagenssien viipymisaika reaktorissa voi vaihdella välillä 30 millisekunnista 1 sekuntiin.

Reaktorin sisäpuolella ylimmän sylinterimäisen putken jälkeen, jonka halkaisija on d , on kaasujen ja niiden mukanaan ottamien kiinteiden osasten liike kierukkamainen ja alaspäin suunnattu lähellä seiniä, sekä kierukkamainen ja ylöspäin suunnattu vyöhykkeen keskiosassa. Tämä tilanne jatkuu sekä katkaistun kartion muotoisessa osassa ennen rakoa että raon jälkeen aina sellaisen matkan tästä raosta,

jonka suuruus on 1-3 kertaa itse raon halkaisija. Kauempana liike tulee pelkästään pyörteileväksi ja alaspäin suunnatuksi.

Titaanidioksidilla, joka saadaan keksinnön mukaisella menetelmällä, on erinomaiset pigmentin ominaisuudet, sen muodostaa oleellisesti pelkästään rutiili ja sen osasten dimensiot ovat kapealla alueella. Osasten keskimääräinen halkaisija on yleensä välillä 0,18 ja 0,26 mikronia vaihtelun prosenttikertoimen ollessa välillä 25 ja 35 %.

Osasten keskimääräisen halkaisijan mittaamiseksi käytetään "aritmeettistä keskiarvoa" d_{10} , joka määritellään seuraavasti:

$$\bar{d}_{10} = \frac{1}{n} \sum d_i f_i$$

jossa kaavassa: n on mitattujen osasten kokonaismäärä (kokeissamme n = 2000),

d_i on määrätyn osasen halkaisija

f_i on frekvenssi, so. sellaisten osasten lukumäärä, joiden halkaisija on d_i .

Tämä aritmeettinen keskiarvo on määritelty esim. Richard D. Cadl'n kirjoituksessa "Particle size - Theory and Industrial Applications" Reinhold Pub. Co., New York, 1965.

Osasten suuruuden jakaantumisen mittaamiseksi käytetään vaihtelun "prosenttimääräkerrointa". Vaihtelun prosenttimääräkerroin tarkoittaa seuraavaa prosenttisuhdetta:

$$v = \frac{s}{d_{10}} \times 100$$

jossa s on jakautumisen vakiopoikkeama, joka on yhtä suuri kuin vaihtelun neliöjuuri (jakaantumisen vaihtelu on yhtä suuri kuin poikkeamien neliöiden keskimääräisen suuruuden eroaminen keskiarvosta). Kuten tunnettua vakiopoikkeama on jakautumisen keskimääräisen hajoamisen mittapuu.

d_{10} on edellä mainittu aritmeettinen keskiarvo.

Tämä "vaihtelun prosenttimääräkerroin" määritellään esim. kirjassa "Statistical Methods in research and production with special reference to the chemical industry" (Owen L. Davies, Oliver ja Boyd, Lontoo 1963).

Keksinnön mukaisesti saadulla pigmentillä on edelleen erinomainen värjäysvoimakkuus. Värjäysvoimakkuuden arvot määrättiin menetelmällä ("New Jersey Zinc

method"), joka on kuvattu H.A. Gardnerin ja G.G. Swardin kirjassa "Paints, varnishes, lacquers and colors" - Gardner Lab., Bethesda, Maryland, USA (12 painos, sivu 52, maaliskuu 1962). Tavanmukainen värjäysvoimakkuus (RTS) määrätään käyttäen 1 g kokeiltavaa TiO_2 :ta. 1 g TiO_2 :ta sekoitetaan 0,82 g:n kanssa risiiniöljyä ja määrätyn määrän kanssa hiilipigmenttiä (valmistettu 1 osasta hiilijauhetta ja 7 osasta kalsiumkarbonaattia) ja homogenoitua näytettä verrataan vertailunäytteen kanssa. Mustan pigmentin se määrä, jota käytetään ekvivalenssin aikaansaamiseksi kokeiltavan näytteen ja vertailunäytteen välillä, antaa värjäysvoimakkuuden arvon. Koe, jota nimitetään laimennetuksi värjäysvoimakkuudeksi (DTS), suoritetaan samalla tavoin lähtien kuitenkin seoksesta, jossa on 0,15 g TiO_2 ja 0,85 g CaCO_3 . Tavanomaisen värjäysvoimakkuuden ja laimennetun värjäysvoimakkuuden välinen ero ja harmaiden seosten värisävy osoittaa pigmentin osasten koon. Keksinnön mukainen menetelmä on erittäin edullinen, koska se mahdollistaa pigmentin valmistuksen halutun koon omaavien osasten muodossa vaihtelematta reagenssien virtausta tai käytetyn reaktorin dimensioita. Teollisuusmittakaavassa voidaan edellä esitetyt tarkoitukset saavuttaa helposti keksinnön ensimmäisen toteuttamis-
muodon avulla käyttäen yhtä ainoata kuvatun tyyppistä reaktoria, jonka katkaistun kartion muotoinen osa on varustettu määrätyllä lukumäärällä sellaisia osia, jotka voidaan irroittaa ja sovittaa uudelleen paikoilleen eri asemiin rengasmaisen raon aseman muuttamiseksi vaihtelematta muita reaktorin dimensioita.

Keksinnön mukaisen menetelmän eräs toinen toteuttamismuoto mahdollistaa yhden ainoan kuvatun tyyppisen reaktorin hyväksi käyttämisen, jonka katkaistun kartion muotoiseen osaan on tehty kaksi tai useampia rengasmaisia rakoja, edullisesti 2-5 kappaletta, joista kullakin on erilainen suhde D'/D . TiCl_4 :n syöttö tapahtuu yhden raon lävitse, joka on valittu sopivasti siten, että saadaan pigmenttiä sopivan osaskoon omaavien osasten muodossa.

Keksinnön eräs toinen toteuttamismuoto käsittää kuvatun tyyppisten reaktorien määrätyn määrän hyväksikäytön, jotka kaikki ovat muodoltaan ja dimensioiltaan samanlaiset ja eroavat toisistaan ainoastaan rengasmaisen raon aseman perusteella (suhteen D'/D arvon perusteella) ja valitsemalla mitä näistä reaktoreista käytetään.

Esimerkki 1

Käytetään kuviossa 3 esitettyä reaktoria. Sen ominaisuudet ovat seuraavat: ylemmän sylinterimäisen putken sisähalkaisija 35 mm, kulma β 10° , reaktiokammion pituus 1397 mm, reaktiokammion sisähalkaisija D 150 mm.

Rengasmainen rako, jonka halkaisija D' on 67 mm (so. $D'/D = 0,45$), paksuus 3 mm ja kulma $\alpha 30^\circ$, on sovitettu reaktorin katkaistun kartion muotoiseen osaan.

$90,5 \text{ m}^3/\text{h}$ hapettavaa kaasua, joka on esikuumennettu lämpötilaan noin 2050°C , johdetaan reaktoriin ylemmän sylinterimäisen putken lävitse pyörteiden määrän ollessa 0,80.

Hapettava kaasu saadaan poltettaessa CO:ta O_2 :n avulla ja se sisältää noin 62 tilavuus-% happea.

390 kg/h TiCl_4 , joka sisältää noin 1 paino-%:n AlCl_3 rutiilin muodostusaineena, johdetaan lämpötilassa 447°C rengasmaisen raon kautta.

TiCl_4 :n nopeus raossa on 62 m/sek ja sen liikemäärä on noin $25\,600 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{sek}}$.

Hapetuskaasun nopeus ylemmässä sylinterimäisessä putkessa on 520 m/sek ja sen liikemäärä on noin $32\,000 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{sek}}$.

TiCl_4 :n ja hapettavan kaasun liikemäärien välinen suhde on noin 0,80.

Reagenssien viipymisaika reaktorissa on noin 114 millisekuntia.

Kaasu ja reaktiotuotteet jäädytetään nopeasti niiden poistuessa reaktorista lämpötilaan 500°C ja titaanidioksidi eroitetaan tämän jälkeen kaasumaisista aineosista.

4 tunnin 35 minuutin kuluttua otetaan talteen 606 kg TiO_2 , kaikki rutiilia, sellaisten osasten muodossa, joiden keskimääräinen halkaisija on $0,20 \text{ }\mu$.

Vaihtelun prosenttimäärän kerroin on 29 %, tavallisen värjäysvoimakkuuden arvo 1620 sinistä värisävyä 4 käytettäessä, ja laimennetun värjäysvoimakkuuden arvo 1710 sinistä värisävyä 3 käytettäessä.

Esimerkki 2

Käytetään kuviossa 1 esitetyn tyyppistä reaktoria. Ainoa ero on se, että rengasmaisen raon halkaisija D' on 125 mm ($D'/D = 0,83$).

TiCl_4 :n nopeus raossa on 33 m/sek , sen liikemäärä on noin $13\,700 \frac{\text{kg}}{\text{h}} \cdot \frac{\text{m}}{\text{sek}}$.

TiCl_4 :n ja hapettavan kaasun liikemäärien välinen suhde on noin 0,43. Pitämällä kaikki muut olosuhteet samanlaisina kuin esimerkissä 1 otetaan talteen 4 tunnin 35 minuutin kuluttua 590 kg titaanidioksidia, kaikki rutiilia, osasten muodossa, joiden keskimääräinen halkaisija on $0,22 \text{ }\mu$.

Vaihtelun prosenttimäärän kerroin on 30 %. Tavallisen värjäysvoimakkuuden arvo on 1650 sinistä värisävyä 3 ja laimennetun värjäysvoimakkuuden arvo 1740 sinistä värisävyä 2 käytettäessä.

Esimerkki 3

Käytetään samanlaista reaktoria kuin esimerkissä 1. Ainoa ero on se, että rengasmaisen raon halkaisija D' on 148 mm ($D'/D = 0,98$).

$TiCl_4$:n nopeus raossa on 27,4 m/sek, sen liikemäärä noin 11 500 $\frac{kg}{h} \cdot \frac{m}{sek}$.
 $TiCl_4$:n ja hapettavan kaasun liikemäärien välinen suhde noin 0,36. Ylläpitämällä muita esimerkeissä 1 ja 2 esitettyjä olosuhteita otetaan 5 tunnin 30 minuutin kuluttua talteen 761 kg titaanidioksidia, kaikki rutiilia, sellaisten osasten muodossa, joiden keskimääräinen halkaisija on 0,24 μ .

Vaihtelun prosenttimäärän kerroin on 35 %, tavallisen värjäysvoimakkuuden arvo 1700 käytettäessä sinistä värisävyä 1, ja laimennetun värjäysvoimakkuuden arvo 1720 käytettäessä sinistä värisävyä 1.

Esimerkki 4

Käytetään kuviossa 3 esitetyn laatuista reaktoria. Sillä on seuraavat ominaisuudet: ylemmän sylinterimäisen putken sisähalkaisija d 25 mm, kulma $\angle 11^\circ$, reaktiokammion pituus 1474 mm, reaktiokammion sisähalkaisija D 150 mm.

Rengasmaisen rako, jonka halkaisija D' on 35 mm ($D'/D = 0,23$), paksuus 2 mm ja kulma $\angle 30^\circ$, on sovitettu reaktorin katkaistun kartion muotoiseen osaan.

Reaktoriin johdetaan 33 m^3/h hapettavaa kaasua, joka on esikuumennettu lämpötilaan noin 1700°C ja jonka pyörteilyarvo on 0,85, ylemmän sylinterimäisen putken lävitse.

Hapettava kaasu saadaan polttamalla CO O_2 :lla ja se sisältää noin 71 ti-lavuus-% happea.

170 kg/h $TiCl_4$, joka sisältää 1 paino-% $AlCl_3$ rutiilin muodostusaineena, johdetaan lämpötilassa 500°C rengasmaisen raon kautta. $TiCl_4$:n nopeus raon kohdalla on 63 m/sek ja sen liikemäärä noin 10 700 $\frac{kg}{h} \cdot \frac{m}{sek}$.

Hapettavan kaasun nopeus ylemmässä sylinterimäisessä putkessa on 130 m/sek ja sen liikemäärä noin 6450 $\frac{kg}{h} \cdot \frac{m}{sek}$.

$TiCl_4$:n ja hapettavan kaasun liikemäärien välinen suhde on noin 1,66.

Reagenssien viipymisaika reaktorissa on noin 276 millisekuntia.

Kaasut ja reaktiotuotteet jäähdytetään nopeasti niiden poistuessa reaktorista lämpötilaan 500°C ja titaanidioksidi eroitetaan tämän jälkeen kaasumaisista aineosista.

6 tunnin kuluttua otetaan talteen 380 kg TiO_2 kaikki rutiilia, jolla on erinomaiset pigmenttiominaisuudet. Osasten keskimääräinen halkaisija on 0,20 μ .

Vaihtelun prosenttiarvokerroin on 35 %, tavallisen värjäysvoimakkuuden arvo 1650 sinistä värisävyä 1 käytettäessä, ja laimennetun värjäysvoimakkuuden arvo 1650 sinistä värisävyä 1 käytettäessä.

Esimerkki 5

Käytetään samanlaista reaktoria kuin esimerkissä 4. Ainoa ero on se, että rengasmaisen raon halkaisija D' on 100 mm ($D'/D = 0,67$).

$TiCl_4$:n nopeus raon kohdalla on 22 m/sek, sen liikemäärä on noin 3 800 $\frac{kg}{h} \cdot \frac{m}{sek}$ ja $TiCl_4$:n ja hapettavan kaasun liikemäärien välinen suhde on noin 0,59. Kaikkien muiden olosuhteiden ollessa samojen kuin esimerkissä 4 on kuvattu, otetaan 178 tunnin kuluttua talteen 11 400 kg titaanidioksidia, kaikki rutiilia, sellaista osasten muodossa, joiden keskimääräinen halkaisija on 0,23 μ .

Vaihtelun prosenttimäärän kerroin on 33 %, tavallisen värjäysvoimakkuuden arvo 1630 sinistä värisävyä 1 käytettäessä, ja laimennetun värjäysvoimakkuuden arvo 1670 sinistä värisävyä 1 käytettäessä.

Patenttivaatimukset.

1. Menetelmä titaanidioksidin saamiseksi, jolla on pigmenttiominaisuudet, sellaisten osasten muodossa, joilla on määrätty osasten suuruus hapettamalla titaanitetrakloridia, joka on kaasutettu ja yleensä esikuumennettu lämpötilaan $400-600^{\circ}\text{C}$ reaktorissa, jonka muodostaa pääasiallisesti sylinterimäinen putki, jonka alaosa on yhdistetty alaspäin laajenevan, edullisesti katkaistun kartion muotoisen, putken välityksellä sylinterimäiseen reaktiokammioon, jonka halkaisija on D, syöttämällä tämän ylemmän sylinterimäisen osan lävitse lämpötilaan $1700-2300^{\circ}\text{C}$ esikuumennettua hapettavaa kaasua ja aikaansaamalla pyörteilevä liike, jonka pyörteiden lukumäärä on välillä 0,2 ja 20, t u n n e t t u siitä, että titaanitetrakloridia johdetaan sellaisen rengasmaisen raon kautta, jonka halkaisija on D', ja joka on tehty reaktorin katkaistun kartion muotoiseen putkiosaan, ja joka sijaitsee siten, että suhde D'/D on pienempi kuin 1 ja suurempi tai yhtä suuri kuin 0,20.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaanitetrakloridin rengasmaisen syöttöraon sisäseinät muodostavat reaktorin akselin normaalin kanssa kulman α , jonka suuruus on välillä 0 ja 45°C .

3. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että raon paksuus on välillä $1/100$ ja $10/100$ ja edullisesti välillä $1/100$ ja $6/100$ reaktiokammion halkaisijasta.

4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kulma β katkaistun kartion muotoisen johdon seinän ja reaktorin akselin välillä on suuruudeltaan välillä $5-30^{\circ}$.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rengasmaisen raon lävitse virtaavan titaanitetrakloridin ja ylemmässä sylinterimäisessä putkessa virtaavan hapetuskaasun liikemäärän välinen suhde on välillä 0,05 ja 1,75.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av titandioxid med pigmentegenskaper i form av partiklar med bestämd partikelstorlek, genom oxiderande av titantetraklorid, som förångats och huvudsakligen föruppvärmts till $400-600^{\circ}\text{C}$, i en reaktor, som väsentligen består av en cylindrisk rörledning, vilken i nedre ändan via en nedåt divergerande rörledning, företrädesvis i form av en stympad kon, förenats med en cylindrisk reaktionskammare med diametern D , varvid den oxiderande gasen, som föruppvärmts till $1700-2300^{\circ}\text{C}$ och förlänats en virvelrörelse med ett virveltal i området från 0,2 till 20, matas genom den övre cylindriska rörledningen, k ä n n e t e c k n a t därav, att titantetrakloriden matas genom en ringformad springa med en diameter D' dragen i reaktorns stympad-konformiga rörledning och anordnad sålunda att förhållandet D'/D är mindre än 1 och större än eller lika med 0,20.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att inre väggarna av den ringformade matarspringan för titantetrakloriden bildar tillsammans med perpendikeln till reaktoraxeln en vinkel α , som innesluts mellan 0° och 45° .

3. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att springans tjocklek innesluts mellan $1/100$ och $10/100$, företrädesvis $1/100$ och $6/100$ av reaktionskammarens diameter.

4. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att vinkeln β mellan väggen av den stympad-konformiga rörledningen och reaktorns axel innesluts mellan 5° och 30° .

5. Förfarande enligt ett eller flera av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att förhållandet mellan titantetrakloridens rörelsemoment genom den ringformade springan och den oxiderande gasens rörelsemoment i den övre cylindriska rörledningen innesluts mellan 0,05 och 1,75.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 037 990 (C 01 g 23/04).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 50 961 (C 01 G 23/04).

Ranska-Frankrike(FR) 1 478 682 (C 09 c). USA(US) 3 486 913 (C 01 b 33/12).

3 551 920 (C 01 g 23/04).

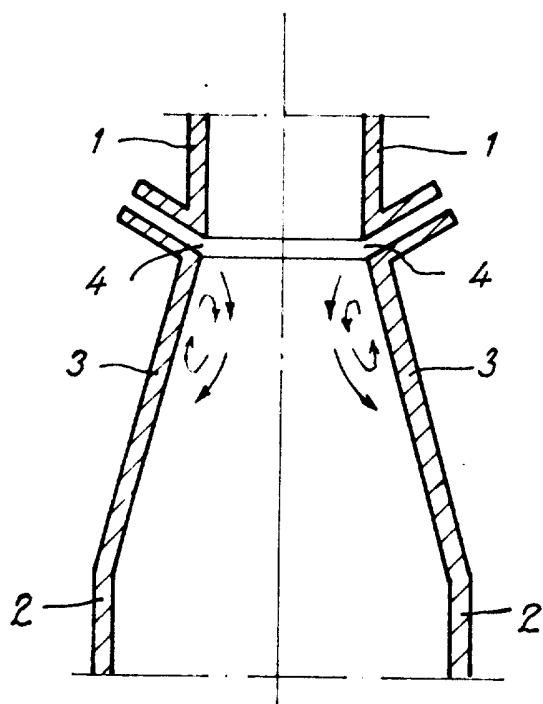


FIG. 1

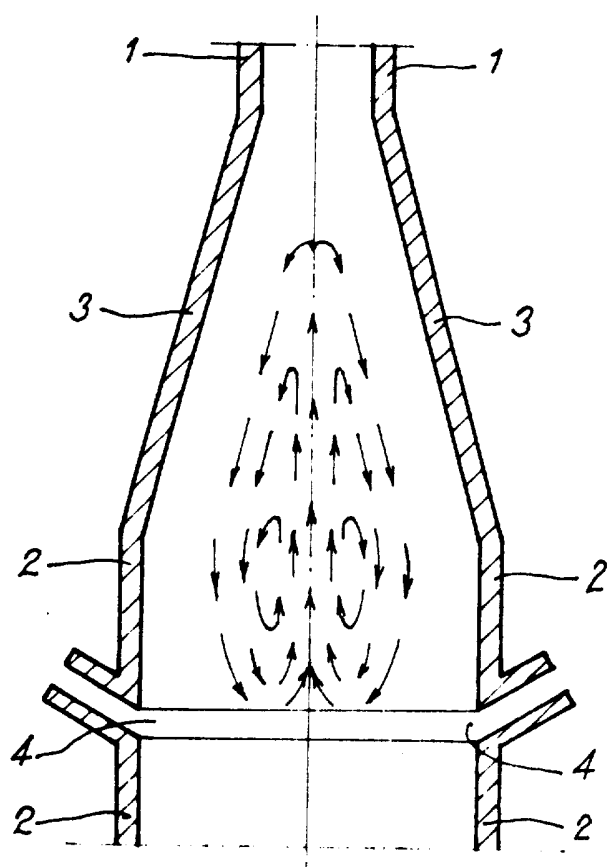


FIG. 2

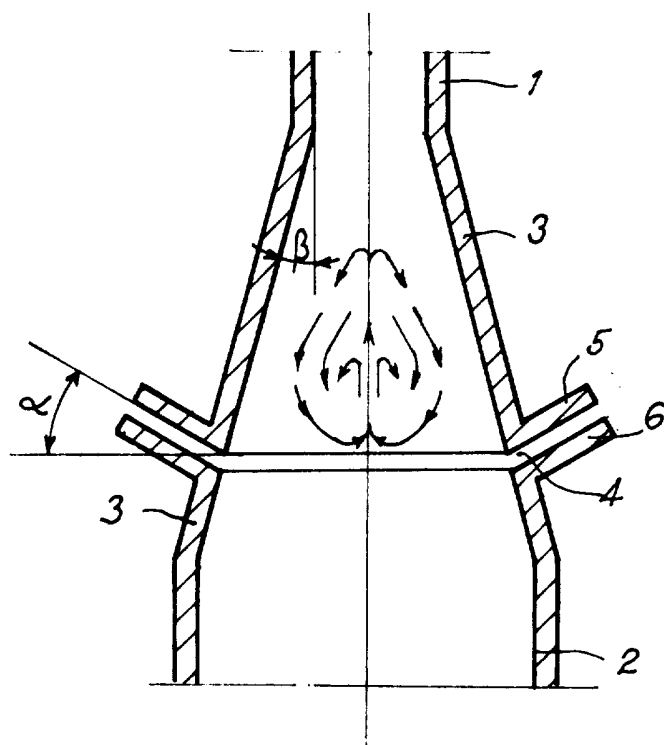


FIG. 3