

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
23. April 2009 (23.04.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2009/049787 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation:  
Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/008431

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. Oktober 2008 (07.10.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2007 049 297.0  
12. Oktober 2007 (12.10.2007) DE

(71) Anmelder: **KRONOS INTERNATIONAL, INC.**  
[DE/DE]; Postfach 10 07 20, 51307 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder: **GRUBER, Rainer**; Haus-Vorster-Str. 23,  
51379 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ,  
CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,  
EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID,  
IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ,  
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM,  
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,  
MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TITANIUM DIOXIDE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TITANDIOXID

(57) **Abstract:** The invention relates to the production of titanium dioxide by reacting titanium tetrachloride with preheated oxygen in a tubular reactor in at least two steps. The titanium tetrachloride is only used in the liquid form. All of the used liquid  $\text{TiCl}_4$  is quantitatively divided in such a manner that in the first step, only a small amount of  $\text{TiCl}_4$  is dosed in order to start combustion despite using the liquid phase. In the first step, the required activation energy is only provided by the preheated oxygen. In all other steps, the activation energy is provided by the preheated oxygen and by the reaction enthalpy of the oxidation of  $\text{TiCl}_4$  that is released in the previous steps. Said claimed inventive method is energy saving compared to other known methods.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft die Herstellung von Titandioxid durch Reaktion von Titantetrachlorid mit vorerhitztem Sauerstoff in einem Rohrreaktor in wenigstens zwei Stufen, wobei das Titantetrachlorid ausschließlich in flüssiger Form eingesetzt wird. Das insgesamt eingesetzte flüssige  $\text{TiCl}_4$  wird dabei mengenmäßig so aufgeteilt, dass in der ersten Stufe nur eine kleine Menge  $\text{TiCl}_4$  dosiert wird, um die Verbrennung trotz Verwendung der flüssigen Phase zu starten. Die benötigte Aktivierungsenergie wird in der ersten Stufe allein über den vorerhitzten Sauerstoff bereitgestellt. In allen weiteren Stufen wird die Aktivierungsenergie durch den vorerhitzten Sauerstoff und die in den vorgeschalteten Stufen freigesetzte Reaktionsenthalpie der Oxidation von  $\text{TiCl}_4$  bereitgestellt. Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu energetischen Einsparungen gegenüber den bekannten Verfahren.



WO 2009/049787 A2

## Verfahren zur Herstellung von Titandioxid

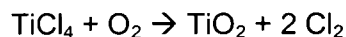
### 5 Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Herstellung von Titandioxid durch Oxidation von Titan-tetrachlorid, wobei flüssiges Titan-tetrachlorid eingesetzt wird.

10

### Technologischer Hintergrund der Erfindung

In einem der kommerziell angewendeten Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Pigmentpartikeln, dem sogenannten Chloridverfahren, wird Titan-tetrachlorid ( $\text{TiCl}_4$ ) mit einem oxidierenden Gas wie Sauerstoff, Luft etc. sowie mit bestimmten Additiven in einem Rohrreaktor zu Titandioxid und Chlorgas umgesetzt:



Die  $\text{TiO}_2$ -Partikel werden anschließend von dem Chlorgas abgetrennt. Als Additive sind  $\text{AlCl}_3$  als Rutilisierer sowie Wasserdampf oder Alkalisalze als Keimbildner bekannt.

20 Aufgrund der hohen Aktivierungsenergie der Oxidation von  $\text{TiCl}_4$  müssen die Edukte so stark erhitzt werden, dass eine adiabate Mischtemperatur der Edukte vor einsetzender Reaktion von ca. 800 °C erreicht wird, damit die Reaktion vollständig abläuft. Die Oxidationsreaktion ist stark exotherm, so dass nach vollständigem, adiabaten Umsatz die Temperatur des Produktstroms um etwa 900°C höher als die der Edukte liegt. Bis zur Abtrennung der  $\text{TiO}_2$ -Partikel von den gasförmigen Reaktionsprodukten mit Hilfe eines Filters muss dieses Gemisch in einer Kühlstrecke erheblich abgekühlt werden, um Schäden am Filter zu vermeiden.

30 Gemäß der US 3,615,202 werden Sauerstoff und  $\text{TiCl}_4$  vorgeheizt und anschließend in einem Rohrreaktor zur Reaktion gebracht. Da die Gesamtmengen der Edukte an jeweils einer Stelle des Rohrreaktors dosiert werden, ist von einem einstufigen Verfahren zu sprechen. Auch EP 0 427 878 B1 offenbart ein einstufiges Verfahren, bei dem Sauerstoff auf etwa 1500 °C bis 1650 °C erhitzt und mit etwa 450 °C heißem  $\text{TiCl}_4$ - $\text{AlCl}_3$ -Dampf vermischt wird. Die Prozessführung ist in beiden Fällen energetisch unbefriedigend, da bezogen auf 100% Energiezuführung zur Aufheizung der Edukte anschließend etwa 160% thermische Reaktionsenergie frei wird. Danach müssen aus dem heißen Produktstrom etwa 210 % Wärmeenergie in der Kühlstrecke abgeführt werden. Damit wird die beträchtliche

Reaktionsenthalpie nicht für die Aktivierung der Reaktion genutzt, sondern an das Kühlwassersystem übergeben.

5 In dem einstufigen Verfahren gemäß GB 696,618 werden  $\text{TiCl}_4$  koaxial und das heiße sauerstoffhaltige Gas tangential in den Reaktor eingeleitet. Das  $\text{TiCl}_4$  kann in gasförmiger oder in flüssiger Form zugeführt werden.

10 In der EP 0 583 063 B1 wird zwecks energetischer Optimierung eine zweistufige Einleitung von  $\text{TiCl}_4$  in den Reaktor beschrieben.  $\text{TiCl}_4$  wird an einem ersten Einlasspunkt mit einer Temperatur von mindestens 450 °C und vermischt mit  $\text{AlCl}_3$  und an einem weiteren Einlasspunkt mit einer Temperatur von 350 °C bis 400 °C und ohne  $\text{AlCl}_3$  in den heißen Sauerstoffstrom geleitet.

15 Das Verfahren gemäß EP 0 852 568 B1 sieht vor, neben  $\text{TiCl}_4$  auch den Sauerstoff zweistufig zu dosieren. Zielsetzung dieses Verfahrens ist jedoch die wirksame Kontrolle der mittleren  $\text{TiO}_2$ -Partikelgröße und damit des Farbstichs des  $\text{TiO}_2$ -Pigmentgrundkörpers. Hier wird in einen etwa 950 °C heißen Sauerstoffstrom zunächst etwa 400 °C heißer  $\text{TiCl}_4$ -Dampf geleitet. In der nachfolgenden Reaktionszone bilden sich die  $\text{TiO}_2$ -Partikel und findet das Partikelwachstum statt. An einem zweiten Einlasspunkt wird weniger stark erwärmter  $\text{TiCl}_4$ -  
20 Dampf (ca. 180 °C) zugeführt. Sauerstoff wird an dem zweiten Einlasspunkt mit einer Temperatur zwischen 25 und 1040 °C eingeleitet, wobei die Temperatur der Mischung ausreichend ist, um die Reaktion einzuleiten.

25 Das mehrstufige Verfahren gemäß US 6,387,347 soll zusätzlich die Agglomeratbildung reduzieren. Hierzu wird der bereits erhitzte  $\text{TiCl}_4$ -Strom vor der Dosierung in den Reaktor in zwei Teilströme aufgeteilt. Ein Teilstrom wird in der ersten Stufe des Reaktors oxidiert. Der zweite Teilstrom wird durch Einsprühen von flüssigem  $\text{TiCl}_4$  abgekühlt (De-Superheating) und anschließend in den Reaktor dosiert. Das De-Superheating findet außerhalb des Reaktors statt, wobei die Kondensationstemperatur des Gesamtstroms nicht unterschritten  
30 wird.

Die US 2007/0172414 A1 offenbart ein mehrstufiges Verfahren zur Reaktion von  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{O}_2$ , bei dem in der ersten Stufe gasförmiges  $\text{TiCl}_4$  und in der zweiten Stufe flüssiges  $\text{TiCl}_4$  in den Reaktor eingeleitet wird. Dieses Verfahren ermöglicht Energieeinsparungen und eine  
35 Verbesserung des Partikelgrößenspektrums.

### Aufgabenstellung und Kurzfassung der Erfindung

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zur Herstellung von  
5 Titandioxid durch Oxidation von Titan-tetrachlorid zu schaffen, das gegenüber den aus dem  
Stand der Technik bekannten Verfahren weitere Energieeinsparungen ermöglicht.

Die Lösung der Aufgabe besteht in einem Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-  
Partikeln durch Reaktion von Titan-tetrachlorid mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem  
10 Rohrreaktor dadurch gekennzeichnet, dass das Titan-tetrachlorid in wenigstens zwei Stufen  
und ausschließlich in flüssiger Form in den Reaktor eingeleitet wird, sowie in dem nach  
diesem Verfahren hergestellten Titandioxid.

Weitere vorteilhafte Ausformungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

### Beschreibung der Figuren

Die folgenden Figuren 1 bis 6 dienen dem besseren Verständnis und vorteilhafter  
20 Ausformungen der Erfindung:

Figur 1: Schematische Darstellung eines Rohrreaktors mit einer Einstoffdüse, die parallel zu  
einer Ebene ausgerichtet ist, welche senkrecht zur Mittelachse des Reaktors steht.

Figur 2: Seitenansicht des Reaktors in Figur 1.

Figur 3: Schematische Darstellung eines Rohrreaktors mit einer Hohlkegelbündeldüse.

25 Figur 4: Vergrößerte Ansicht der Düse in Figur 3.

Figur 5: Schematische Darstellung eines Rohrreaktors mit drei Einstoffdüsen, die radial auf  
dem Umfang des Rohrreaktors und parallel zu einer Ebene ausgerichtet sind, welche  
senkrecht zur Mittelachse des Reaktors steht.

Figur 6: Schematische Darstellung eines Rohrreaktors mit drei Einstoffdüsen, die tangential  
30 auf dem Umfang des Rohrreaktors und parallel zu einer Ebene ausgerichtet sind, welche  
senkrecht zur Mittelachse des Reaktors steht.

### Beschreibung der Erfindung

Das erfindungsgemäße Verfahren unterscheidet sich von den genannten einstufigen oder

mehrstufigen Chloridverfahren zur Herstellung von Titandioxid aus dem Stand der Technik dadurch, dass das  $\text{TiCl}_4$  in wenigstens zwei Stufen und ausschließlich in flüssiger Form in den Oxidationsreaktor eingeleitet wird.

- 5 Das insgesamt eingesetzte flüssige  $\text{TiCl}_4$  wird dabei mengenmäßig so in mehrere Stufen aufgeteilt, dass in der ersten Stufe nur eine kleine Menge dosiert wird, um die Verbrennung trotz Verwendung der flüssigen Phase zu starten. Die benötigte Aktivierungsenergie wird in der ersten Stufe allein über den vorerhitzten Sauerstoff bereitgestellt. In allen weiteren Stufen wird die Aktivierungsenergie durch den vorerhitzten Sauerstoff und die in den  
10 vorgeschalteten Stufen freigesetzte Reaktionsenthalpie der Oxidation von  $\text{TiCl}_4$  bereitgestellt.

Bei der Ausgestaltung des Verfahrens kommt es darauf an, die Reaktion nicht durch Einsprühung einer zu großen Menge flüssigen  $\text{TiCl}_4$  in eine der Stufen auszulöschen. Einen wirksamen Anhaltspunkt dafür, ob die Reaktion spontan abläuft oder verlöscht, liefert die  
15 berechnete adiabate Mischtemperatur aller Edukte in der jeweiligen Stufe vor Beginn der Reaktion. Die Erfahrung zeigt, dass die Reaktion ab einer adiabaten Mischtemperatur von ca.  $740^\circ\text{C}$  vollständig abläuft. Auf dieser Grundlage kann der Fachmann ohne Weiteres die Anzahl der erforderlichen Stufen und die Aufteilung des  $\text{TiCl}_4$  auf diese Stufen festlegen.

20 Überraschenderweise kann das erfindungsgemäße Chloridverfahren mit der reinen Flüssigdosierung von  $\text{TiCl}_4$  nicht nur bei Einsatz von auf etwa  $1600^\circ\text{C}$  vorerhitzten Sauerstoff durchgeführt werden, sondern auch bei Einsatz von vorerhitztem Sauerstoff einer Temperatur im Bereich von etwa  $740^\circ\text{C}$  bis  $1000^\circ\text{C}$ . In letzterem Fall entfällt die Notwendigkeit der zusätzlichen Sauerstofferhitzung mit einer Hilfsflamme, beispielsweise mit  
25 Toluol. Ein weiterer Vorteil der zweiten Variante ist ein geringerer Chlorverbrauch, der ansonsten durch Bildung von  $\text{HCl}$  im Zuge der Toluolverbrennung entsteht.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann unter den Bedingungen der nachfolgenden Beispiele 1 und 2 durchgeführt werden, ohne dass mit dieser Auflistung eine Einschränkung der  
30 Erfindung verbunden ist. Das Vergleichsbeispiel beinhaltet die einstufige Dosierung von gasförmigem  $\text{TiCl}_4$  gemäß Stand der Technik (EP 0 427 878 B1):

|                      | Beispiel 1 | Beispiel 2 | Vergleich |
|----------------------|------------|------------|-----------|
| 35 Anzahl der Stufen | 2          | 5          | 1         |

|    |                                                      |      |     |      |
|----|------------------------------------------------------|------|-----|------|
|    | O <sub>2</sub> -Temperatur<br>vor Reaktionszone (°C) | 1650 | 920 | 1650 |
|    | Toluol bedarf (kg/h)                                 | 110  | 0   | 110  |
| 5  | Cl-Verbrauch wg.<br>HCl-Bildung (kg/h)               | 340  | 0   | 340  |
|    | TiCl <sub>4</sub> (t/h) zur 1. Stufe                 | 9,1  | 1,2 | 24,0 |
|    | 2. Stufe                                             | 14,9 | 2,9 | -    |
|    | 3. Stufe                                             | -    | 4,3 | -    |
|    | 4. Stufe                                             | -    | 6,5 | -    |
| 10 | 5. Stufe                                             | -    | 9,1 | -    |

Das erfindungsgemäße Verfahren bietet mehrere Vorteile gegenüber der Dosierung von gasförmigem TiCl<sub>4</sub>:

- 15 • Der energetische und apparative Aufwand zur Verdampfung des TiCl<sub>4</sub> entfällt.
- Bei der flüssigen Dosierung kann das TiCl<sub>4</sub> aufgrund des hohen Impulses der eingesprützten Flüssigkeitstropfen besser verteilt und es können somit homogenere Reaktionsbedingungen geschaffen werden.
- 20 • Bei der mehrstufigen Verfahrensweise wird durch die Vermischung mit relativ kaltem Edukt in der zweiten und den folgenden Verbrennungsstufen die adiabate Reaktionstemperatur abgesenkt, so dass der Sinterprozess, d.h. das Partikelwachstum rascher beendet wird. Hierdurch wird der Anteil grober Partikel im Pigment reduziert.

25 Die Figuren 1 bis 6 zeigen beispielhafte Ausführungen der Erfindung. Figur 1 und Figur 2 zeigen einen Rohrreaktor (10). Die Einleitung des flüssigen TiCl<sub>4</sub> (14) in den Rohrreaktor (10) erfolgt beispielsweise durch Düsen (12), die ringförmig auf dem Umfang des Reaktors (10) angeordnet sind. Das flüssige TiCl<sub>4</sub> (14) wird mit Hilfe der Düse (12) in kleine Tropfen zerstäubt (16), die im Reaktor (10) verdampfen, ohne auf die Wand des Reaktors (10) zu prallen. Figur 2 zeigt die Richtung (18) des Gasstroms im Reaktor (10). Die Düse (12) ist bevorzugt wirksam von Schutzgas (20) umhüllt, das zusätzlich in den Reaktor (10) eingeleitet wird, um eine Anlagerung von Feststoffen und eine thermische Beschädigung der Düse (12) zu verhindern. Figur 1 zeigt die Ausrichtung der Düse (12) parallel zu einer Ebene, welche senkrecht zu der Mittelachse des Reaktors (10) steht.

35

Figur 3 und Figur 4 zeigen eine vorteilhafte Ausführung der Erfindung, bei der eine Hohlkegelbündeldüse (22) verwendet wird, die das eingeleitete flüssige TiCl<sub>4</sub> (14) im Vergleich zu der Einstoffdüse (12) in kleinere Tropfen zerstäubt (24).

In einer anderen Ausformung der Erfindung werden anstelle von Einstoffdüsen wie (12) und

(22) Zweistoffdüsen eingesetzt, bei denen gleichzeitig eine Flüssigkeit wie  $\text{TiCl}_4$  und ein Treibgas (Treibmedium) in den Reaktor (10) eingeleitet werden können. Als Treibmedium können beispielsweise eines oder ein Gemisch der Gase aus der Gruppe Stickstoff, Argon, Chlorgas und Sauerstoff verwendet werden.

5    Figur 5 zeigt eine Ausführung der Erfindung, bei der die Düsen (12) radial auf dem Umfang des Rohrreaktors (10) angeordnet und parallel zu einer Ebene ausgerichtet sind, welche senkrecht zur Mittelachse des Reaktors (10) steht. Flüssiges  $\text{TiCl}_4$  (14) wird durch die Düsen (12) in den Reaktor (10) eingeleitet und zerstäubt (26).

10    Figur 6 zeigt eine weitere Ausführung der Erfindung, bei der die Düsen (12) tangential auf dem Umfang des Rohrreaktors (10) angeordnet und parallel zu einer Ebene ausgerichtet sind, die senkrecht zur Mittelachse des Reaktors (10) steht. Flüssiges  $\text{TiCl}_4$  (14) wird durch die Düsen (12) in den Reaktor (10) eingeleitet und zerstäubt (28). Durch die tangentiale Anordnung der Düsen (12) wird die Strömung im Reaktor (10) in Rotation versetzt. Hierdurch werden die nach dem Stand der Technik in den Reaktor (10) eingebrachten Scheuerteilchen  
15    zur Abreinigung der Innenwände besser im Reaktor (10) verteilt.

Die beschriebenen Ausführungsformen stellen nur mögliche Ausformungen der Erfindung dar und sind nicht als Beschränkung der Erfindung zu verstehen. Beispielsweise umfasst das erfindungsgemäße Verfahren optional auch die dem Fachmann bekannte Dosierung von  
20    Additiven zur Rutilisierung (z.B.  $\text{AlCl}_3$ ) und zur Keimbildung (z.B. Alkalisalze) in die Reaktionszone. Des Weiteren umfasst das erfindungsgemäße Verfahren auch Ausführungsformen, bei denen der Sauerstoff mehrstufig dosiert wird.

**PATENTANSPRÜCHE**

5

1. Verfahren zur Herstellung von Titandioxid-Partikeln durch Reaktion von Titantetrachlorid mit einem sauerstoffhaltigen Gas in einem Rohrreaktor dadurch gekennzeichnet,  
dass das Titantetrachlorid in wenigstens zwei Stufen und ausschließlich in  
flüssiger Form in den Reaktor eingeleitet wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Titantetrachlorid mit Einstoffdüsen insbesondere mit  
Hohlkegelbündeldüsen eingeleitet wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet,  
dass das Titantetrachlorid mit Zweistoffdüsen eingeleitet wird.

20

4. Verfahren nach Anspruch 3 dadurch gekennzeichnet,  
dass ein Treibmedium aus der Gruppe der Gase Stickstoff, Argon, Chlorgas oder  
Mischungen davon eingesetzt wird.

25

5. Verfahren nach einem Anspruch einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 4  
dadurch gekennzeichnet,  
dass die Düsen von einem Schutzgas umhüllt sind.

30

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 2 bis 5 dadurch  
gekennzeichnet, dass die Düsen parallel zu einer Ebene, die senkrecht zur  
Mittelachse des Reaktors steht, ausgerichtet sind.

7. Verfahren nach Anspruch 6 dadurch gekennzeichnet,  
dass die Düsen tangential auf dem Umfang des Reaktors angeordnet sind.

35

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7 dadurch  
gekennzeichnet,  
dass der Sauerstoff auf eine Temperatur bis etwa 1600 °C, bevorzugt auf eine

Temperatur im Bereich von etwa 740 °C bis 1000 °C vorerhitzt wird.

9. Titandioxid-Partikel hergestellt nach dem Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8.

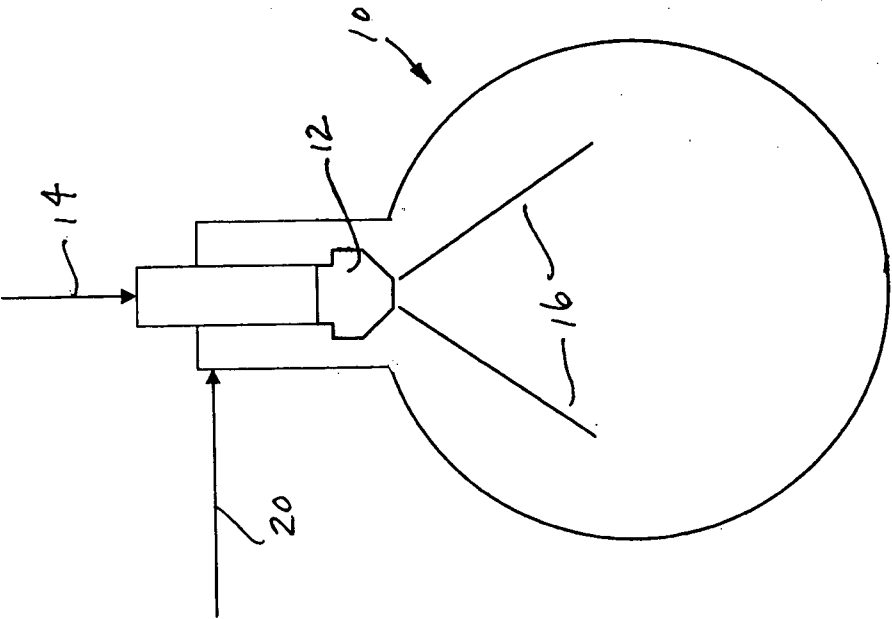


FIG. 1

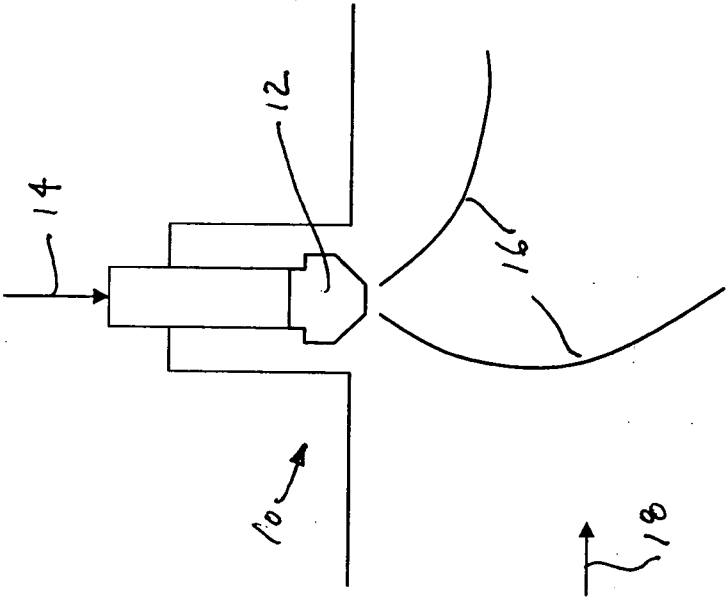


FIG. 2

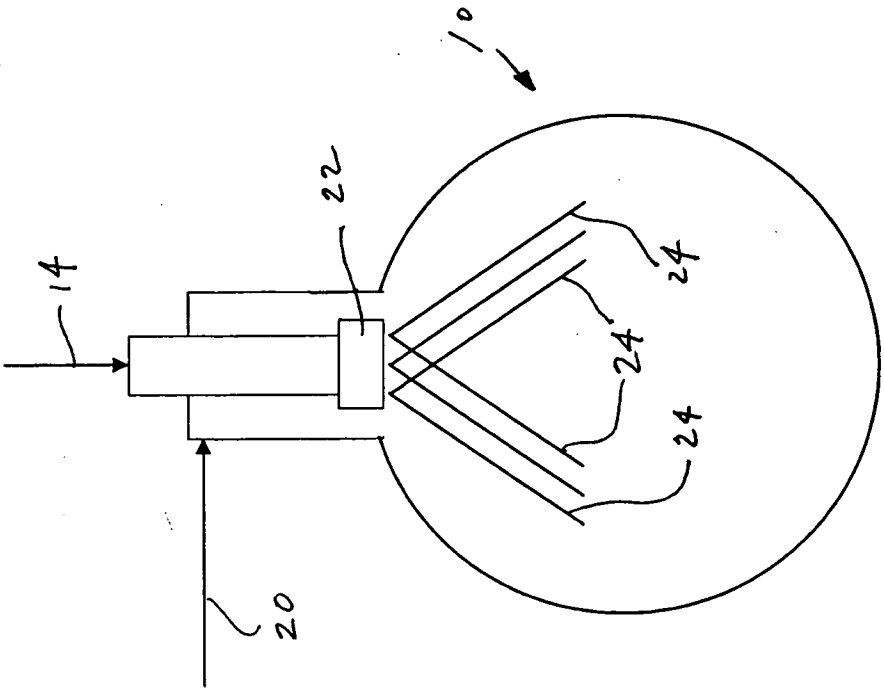


FIG. 3

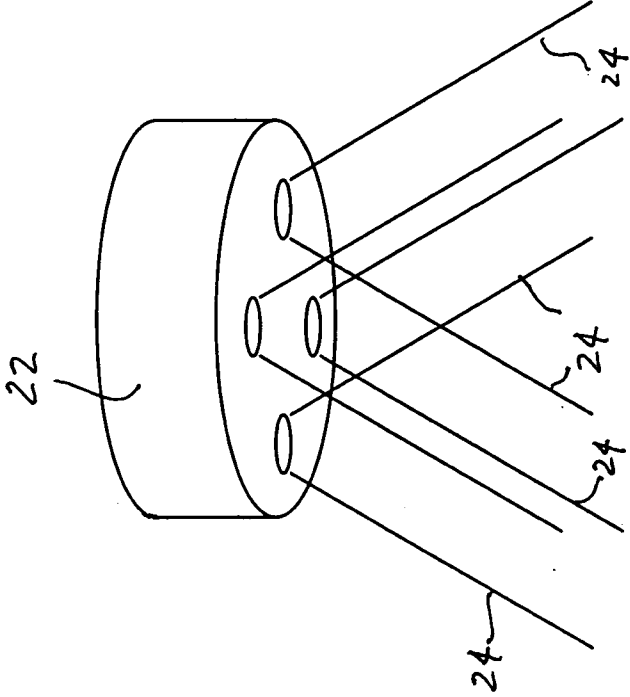
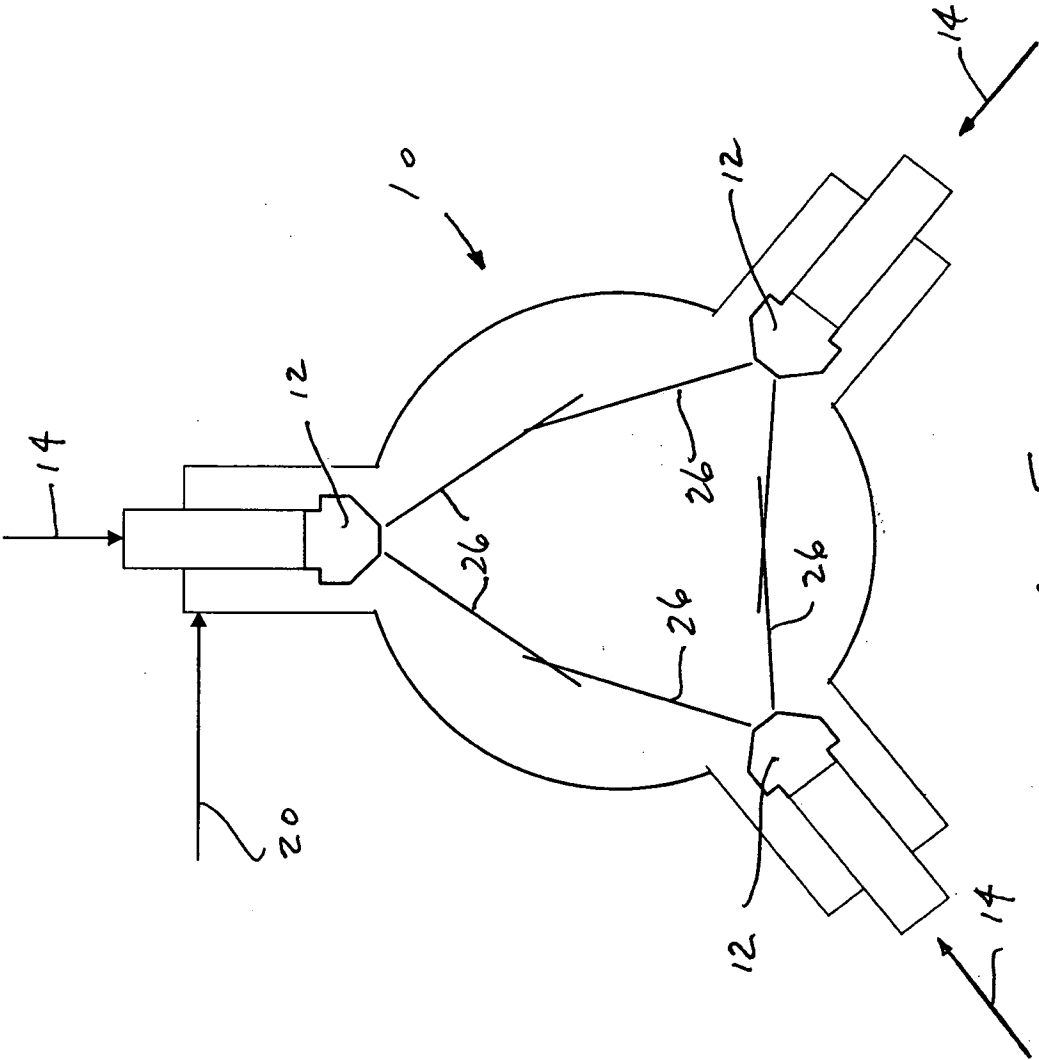


FIG. 4



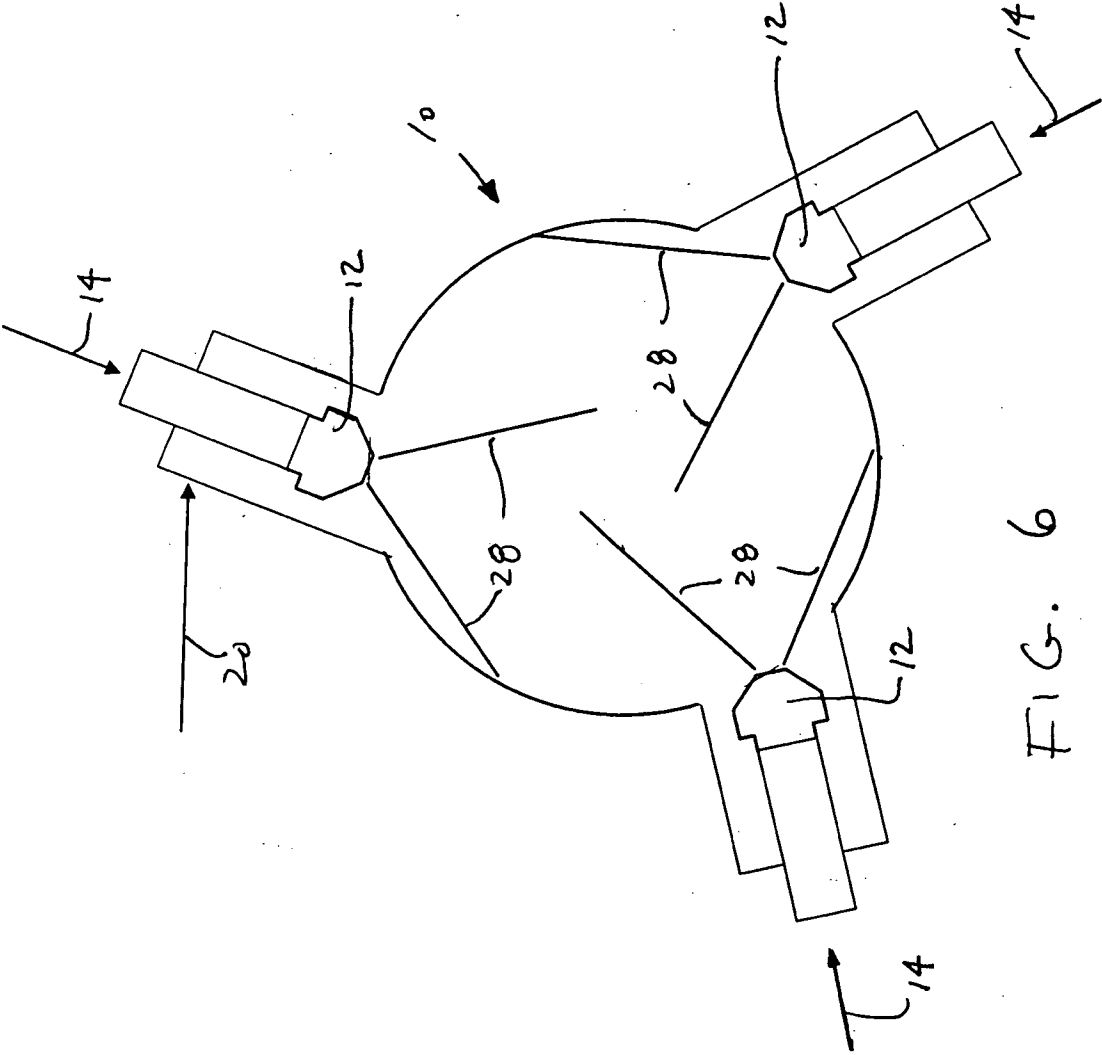


FIG. 6