



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104379508 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201380026551.9

(22)申请日 2013.04.15

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104379508 A

(43)申请公布日 2015.02.25

(30)优先权数据

61/636,156 2012.04.20 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.21

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/036544 2013.04.15

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/158525 EN 2013.10.24

(73)专利权人 水晶美国股份公司

地址 美国马里兰

(72)发明人 B·德雷克斯凯 A·J·费内斯

A·瓦伦缇奈

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王长青

(51)Int.Cl.

C01G 23/02(2006.01)

B01J 20/18(2006.01)

B01J 19/24(2006.01)

(56)对比文件

JP 昭60-264327 A, 1985.12.27, 第4页倒数第2段实施例.

US 3939244 A, 1976.02.17, 摘要, 第1栏第17-32行, 第2栏第51行至第3栏第28行, 第3栏第67行至第4栏第9行, 第5栏第43-45行, 权利要求1, 实施例1-8.

US 2207597 A, 1940.07.09, 全文.

EP 0457988 A1, 1991.11.27, 全文.

US 2002/0179427 A1, 2002.12.05, 全文.

US 2008/0305032 A, 2008.12.11, 全文.

李亚军等. “粗四氯化钛除钒工艺现状及发展趋势”.《现代化工》.2007, 第27卷(第6期), 第24-26页.

审查员 畅敏杰

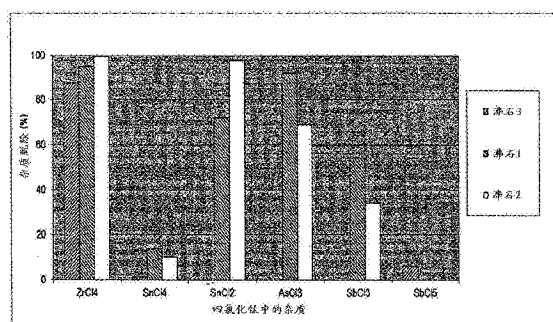
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

四氯化钛的纯化

(57)摘要

公开了用于脱除四氯化钛物流中金属氯化物杂质的方法/系统。通过将所述四氯化钛物流与铝硅酸盐材料接触脱除所述金属氯化物杂质, 其中所述铝硅酸盐材料可以基于该铝硅酸盐的某些特性与所述杂质和铝硅酸盐的几何形状进行选择。



1. 一种四氯化钛纯化方法,包括如下步骤:

a) 使包含无水液态四氯化钛和至少一种杂质的原料与铝硅酸盐吸附剂接触,其中所述至少一种杂质至少部分吸附到所述吸附剂上由此形成所述至少一种杂质含量降低的产品物流,其中所述至少一种杂质包括选自锡、砷、锑、锆的氯化物以及它们的组合的化合物;和其中所述吸附剂包括选择用来脱除所述至少一种杂质的八面沸石,基于:i) 所述杂质的几何尺寸,和ii) 所述八面沸石的通道尺寸;和

b) 从吸附有所述至少一种杂质的吸附剂抽出所述产品物流。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一种杂质以0.1-10,000ppmw存在于所述原料中。

3. 权利要求2的方法,其中所述产品物流包含小于80wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

4. 权利要求3的方法,其中所述产品物流包含小于50wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

5. 权利要求4的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

6. 权利要求2的方法,其中所述至少一种杂质以5-1000ppmw存在于所述原料中。

7. 权利要求6的方法,其中所述产品物流包含小于80wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

8. 权利要求7的方法,其中所述产品物流包含小于50wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

9. 权利要求8的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的所述至少一种杂质。

10. 权利要求1的方法,其中所述至少一种杂质选自锡的氯化物。

11. 权利要求10的方法,其中所述原料包含1-500ppmw锡的氯化物。

12. 权利要求11的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的锡的氯化物。

13. 权利要求11的方法,其中所述原料包含1-200ppmw锡的氯化物。

14. 权利要求13的方法,其中所述产品物流包含小于10wt.%的含在所述原料中的锡的氯化物。

15. 权利要求1的方法,其中所述至少一种杂质选自砷的氯化物。

16. 权利要求15的方法,其中所述原料包含0.1-200ppmw砷的氯化物。

17. 权利要求16的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的砷的氯化物。

18. 权利要求16的方法,其中所述原料包含0.1-20ppmw砷的氯化物。

19. 权利要求18的方法,其中所述产品物流包含小于10wt.%的含在所述原料中的砷的氯化物。

20. 权利要求1的方法,其中所述至少一种杂质选自锑的氯化物。

21. 权利要求20的方法,其中所述原料包含0.1-200ppmw锑的氯化物。

22. 权利要求21的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的锑的氯化物。

23. 权利要求21的方法,其中所述原料包含0.1-20ppmw铈的氯化物。
24. 权利要求23的方法,其中所述产品物流包含小于10wt.%的含在所述原料中的铈的氯化物。
25. 权利要求1的方法,其中所述至少一种杂质选自锆的氯化物。
26. 权利要求25的方法,其中所述原料包含0.1-100ppmw锆的氯化物。
27. 权利要求26的方法,其中所述产品物流包含小于20wt.%的含在所述原料中的锆的氯化物。
28. 权利要求26的方法,其中所述原料包含0.1-10ppmw锆的氯化物。
29. 权利要求28的方法,其中所述产品物流包含小于10wt.%的含在所述原料中的锆的氯化物。
30. 权利要求1的方法其中所述吸附剂包括表面积大于200m²/g的铝硅酸盐。
31. 权利要求30的方法,其中所述铝硅酸盐的表面积为大于600m²/g。
32. 权利要求1的方法,其中所述铝硅酸盐的平均通道尺寸为4.5-9.5Å。
33. 权利要求32的方法,其中所述铝硅酸盐的平均通道尺寸为6.5-7.5Å。
34. 权利要求1的方法,其中所述铝硅酸盐的碱含量为0.02-0.2wt.%。
35. 权利要求34的方法,其中所述铝硅酸盐的碱含量为0.025-0.04。
36. 权利要求1的方法,其中所述铝硅酸盐的二氧化硅与氧化铝比为30-100。
37. 权利要求36的方法,其中所述铝硅酸盐的二氧化硅与氧化铝比为60-85。
38. 权利要求1的方法,其中使所述原料与所述铝硅酸盐在单个容器中接触,并且其中所述铝硅酸盐一旦失效则从所述容器中脱除和进行处理。
39. 权利要求1的方法,其中使所述原料与所述铝硅酸盐在单个容器中接触直到所述铝硅酸盐失效形成失效的铝硅酸盐,因此停止在步骤a)中所述原料的接触,与此同时所述失效的铝硅酸盐将再生形成再生的铝硅酸盐,所述再生的铝硅酸盐然后与所述原料接触。
40. 权利要求1的方法,其中使所述原料与所述铝硅酸盐在包括多个容器的系统中接触,并且其中将所述原料顺序装入所述容器中,在每个容器中所述铝硅酸盐一旦失效将进行再生。
41. 权利要求1的方法,其中所述原料从氯化包含氧化钛、氧化铁和至少3wt.%的所述至少一种杂质的钛矿获得。
42. 权利要求1的方法,其中所述产品物流用于制备颜料等级四氯化钛。
43. 权利要求1的方法,其中所述产品物流用于制备金属等级四氯化钛。
44. 权利要求1的方法,其中所述产品物流用于制备电子等级四氯化钛。

四氯化钛的纯化

技术领域

[0001] 本发明主要涉及用于纯化四氯化钛的方法和系统。更具体地,本发明涉及利用铝硅酸盐吸附剂脱除四氯化钛的金属氯化物或氯氧化物杂质。

背景技术

[0002] 钛矿氯化产生四氯化钛(TiCl_4)。由于高纯度钛矿有限的供应和造成的高成本,生产高纯度 TiCl_4 已经变得更有挑战性。虽然使用较低成本和较充足低等级矿是更好的,但这样需要额外的步骤或单元操作例如更深度的蒸馏以产生相同纯度的 TiCl_4 。通常希望保持这种纯化过程简单和低成本。

[0003] 为了纯化较低等级矿产生的较低等级(商用) TiCl_4 ,还需要脱除腐蚀性金属氯化物或氯氧化物,例如 SnCl_4 和 SnCl_2 (锡氯化物)。

[0004] 常见技术教导利用高表面积吸收剂如活性炭脱除杂质,但是已经发现利用活性炭不能有效脱除锡氯化物。

[0005] 因此,需要用于纯化高或商用等级 TiCl_4 的改进方法和系统,以脱除金属氯化物和氯氧化物杂质,和可以进行调整用来脱除有关的具体杂质。

发明内容

[0006] 根据本发明的实施方案,提供了四氯化钛纯化方法,包括如下步骤:

[0007] a) 使包含四氯化钛和至少一种杂质的原料与铝硅酸盐材料接触由此形成产品物流,其中所述至少一种杂质包括选自如下的化合物:硫化羰、二氧化硫、光气、硫化氢、二硫化碳,和后过渡金属、准金属、锆、钪、铁、铬、铜、碳、锰、钒、镍的氯化物和氯氧化物,以及它们的组合;和

[0008] b) 抽出所述产品物流。任选地,铝硅酸盐材料一旦失效可以进行再生以进一步用于脱除原料中的杂质。

附图说明

[0009] 图1显示了对于各种沸石和杂质的 TiCl_4 杂质脱除%图线。

具体实施方式

[0010] 在本发明中,可应用的钛矿可以是能够被氯化产生足量 TiCl_4 的任意钛矿。

[0011] 包含四氯化钛和至少一种杂质的原料可以优选在接触容器中与铝硅酸盐材料接触由此形成产品物流。至少一种杂质可以是普遍存在于由钛矿氯化获得的四氯化钛物流中的任意杂质。更特别地,至少一种杂质包括选自如下的化合物:硫化羰、二氧化硫、光气、硫化氢、二硫化碳,和后过渡金属、准金属、锆、钪、铁、铬、铜、碳、锰、钒、镍、钽、铀的氯化物和氯氧化物,以及它们的组合。然后,从接触容器中抽出产品物流。

[0012] 原料可以是气态、液态或两者的混合物。根据一种实施方案,当与铝硅酸盐接触

时,四氯化钛是无水的。根据另一个实施方案,当与铝硅酸盐接触时,四氯化钛在水溶液中。

[0013] 后过渡金属可以选自铝、镓、铟、铊、锡、铅、铋以及它们的组合;和准金属可以选自硼、硅、锗、砷、锑、碲、钋以及它们的组合。

[0014] 所述杂质可以以约0.1-约10,000ppmw或约5-约1000ppmw存在于原料中。

[0015] 所得产品物流可以包含小于约80wt.%、小于约50wt.%或小于约20wt.%的含在原料中的杂质。

[0016] 更具体地,至少一种杂质可以选自锡、砷、锑、锆的氯化物和氯氧化物以及它们的组合。

[0017] 原料可以包含约1-约500ppmw或约1-约200ppmw组合的锡的氯化物和/或氯氧化物。产品物流可以包含小于约20wt.%或小于约10wt.%的含在原料中的锡的氯化物和/或氯氧化物。

[0018] 原料可以包含约0.1-约200ppmw或约0.1-约20ppmw组合的砷的氯化物和/或氯氧化物。产品物流可以包含小于约20wt.%或小于约10wt.%的含在原料中的砷的氯化物和/或氯氧化物。

[0019] 原料可以包含约0.1-约200ppmw或约0.1-约20ppmw组合的锑的氯化物和/或氯氧化物。产品物流可以包含小于约20wt.%或小于约10wt.%的含在原料中的锑的氯化物和/或氯氧化物。

[0020] 原料可以包含约0.1-约100ppmw或约0.1-约10ppmw组合的锆的氯化物和/或氯氧化物。产品物流可以包含小于约20wt.%或小于约10wt.%的含在原料中的锆的氯化物和/或氯氧化物。

[0021] 在本发明中,可应用的铝硅酸盐的表面积可以大于约200m²/g或大于约600m²/g。而且,铝硅酸盐的平均通道尺寸可以为约4.5-约**9.5Å**或约6.5-约**7.5Å**;和碱含量可以为约0.02-约0.2wt.%或约0.025-约0.04。

[0022] 此外,铝硅酸盐的二氧化硅与氧化铝比可以为约30-约100或约60-约85。更具体地,铝硅酸盐是沸石材料,优选八面沸石。

[0023] 原料可以与铝硅酸盐在单个容器中接触,和铝硅酸盐一旦失效将从该容器中脱除进行处理。而且,铝硅酸盐一旦失效,可以停止原料与失效的铝硅酸盐的接触,与此同时失效的铝硅酸盐将再生形成再生的铝硅酸盐,然后该再生的铝硅酸盐与原料接触。然后可以重复这种循环。可以在高温下通过使失效的铝硅酸盐与惰性气体、TiCl₄或它们的混合物流接触实现再生。

[0024] 原料也可以与铝硅酸盐在包括多个容器(至少两个)的系统中接触。在该系统中,原料可以顺序装入容器中,在每个容器中铝硅酸盐一旦失效将进行再生。

[0025] 原料可以从相对低等级的钛矿氯化获得,所述钛矿例如但不限于包含氧化钛、氧化铁和至少3wt.%或4wt.%的至少一种杂质的钛矿。

[0026] 产品物流可以用于制备颜料等级钛化合物(TiO₂)、金属等级钛化合物或电子等级钛金属化合物。

[0027] 可以选择铝硅酸盐材料用来脱除具体一种杂质或具体的杂质组合,基于:i)杂质的几何尺寸,ii)铝硅酸盐材料的通道尺寸,和iii)选自极性、表面积、碱含量、二氧化硅与氧化铝的比以及它们的组合的铝硅酸盐材料的至少一种特性。例如,表1列出了各种杂质和

四氯化钛的近似分子直径以及八面沸石 (FAU) 的近似平均通道尺寸。

[0028] 表1

[0029]	ZrCl₄~6.8Å	AsCl₃~6.4Å
	SnCl₂~6.6Å	TiCl₄~6.4Å
	SnCl₄~6.8Å	FAU~7.4Å

[0030] 实施例

[0031] 将定量的四氯化钛分别掺入杂质。然后使掺有杂质的样品分别与八面沸石型沸石接触。该沸石从Zeolyst International获得,描述如下:

[0032] 沸石1-产品名称CP811C-300

[0033] 沸石2-产品名称CP814C

[0034] 沸石3-产品名称CBV-901

[0035] 样品以无水液体的形式与沸石接触。测量杂质的初始和最终浓度,和在表2中显示该测试结果。

[0036] 表2

[0037]

杂质	八面沸石	初始杂质浓度	最终杂质浓度	%变化
ZrCl ₄	1	70.36	3.47	95.0
ZrCl ₄	2	70.36	0.296	99.6
ZrCl ₄	3	3.3	0.41	87.7
SnCl ₂	1	93	26	72.0
SnCl ₂	2	93	2	97.9
SnCl ₄	1	139	120	13.7
SnCl ₄	2	139	125	10.1
AsCl ₃	1	19.0	1.44	92
AsCl ₃	2	19.0	5.92	68.8
AsCl ₃	3	5.53	5.64	0
SbCl ₃	1	157.0	95.0	39.5
SbCl ₃	2	157.0	109.0	30.6
SbCl ₅	3	25.0	23.5	6.1

[0038] 从表2显示的结果可以看出,根据本发明方法使金属氯化物污染的四氯化钛与吸附剂接触导致这些杂质浓度显著降低。而且,如图1更清楚地显示的,对不同杂质沸石选择的脱除效率图线显示出很大的变化,和利用具体沸石或沸石混合调整系统/方法以实现对于具体杂质的目标脱除效率的机会。

[0039] 此外,除非明确表述相反,“或”是指包括或不排除。例如,条件A或B通过以下任一项满足:A是真(或存在)和B是假(或不存在),A是假(或不存在)和B是真(或存在),和A和B两者都是真(或存在)。

[0040] 此外,除非明确表述,术语“约”在本文指包括和考虑了由于生产误差和/或过程控

制变量的变化。

[0041] 在不脱离如下权利要求书限定的发明思路和范围的情况下,可以在构建和操作本文描述的各种组件、元素和装配中做出改变,和可以在本文表述方法的步骤或步骤序列中做出改变。

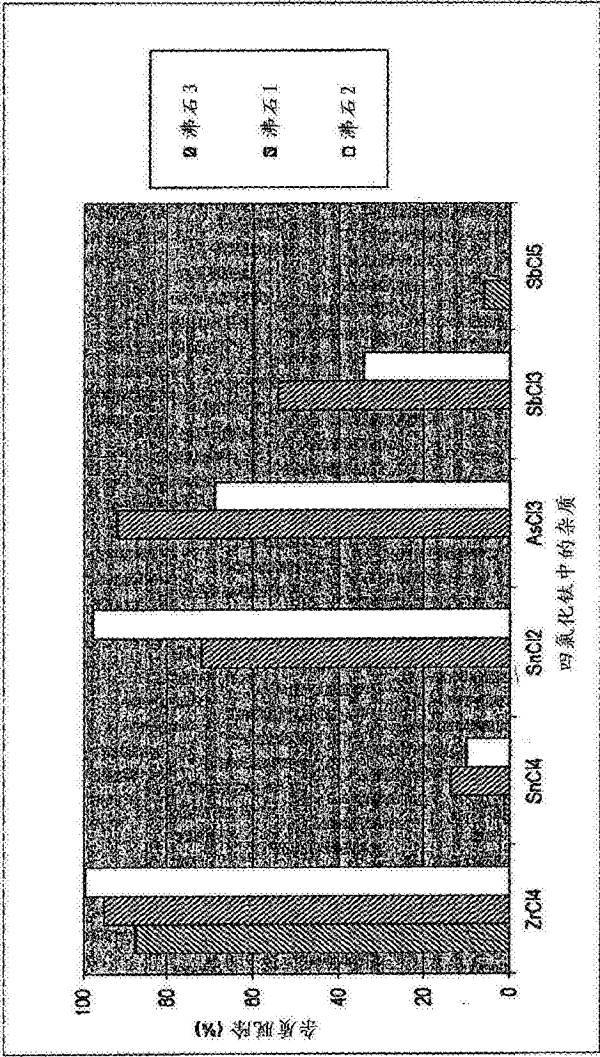


图1