



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101535184 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 24

(21) 申请号 200780034626. 2

(22) 申请日 2007. 08. 20

(30) 优先权数据

11/525, 702 2006. 09. 18 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/018369 2007. 08. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02008/036158 EN 2008. 03. 27

(73) 专利权人 特罗诺克斯有限公司

地址 美国俄克拉何马

(72) 发明人 H · E. · 弗林 R · O. · 马丁

C · A. · 纳塔利

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 过晓东

(51) Int. Cl.

C01F 7/56 (2006. 01)

C01G 23/07 (2006. 01)

C01G 23/047 (2006. 01)

C09C 1/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1017396 A, 1993. 04. 28, 说明书第 1 页第 4 段 - 第 2 页第 2 段.

CN 1017396 A, 1993. 04. 28, 说明书第 1 页第 4 段 - 第 2 页第 2 段.

GB 987335 A, 1965. 03. 24, 说明书第 2 页第 8-45 行.

GB 987335 A, 1965. 03. 24, 说明书第 2 页第 8-45 行.

CN 1771300 A, 2006. 05. 10, 说明书第 1 页第 9 行 - 第 2 页第 11 行.

审查员 易方

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

制造颜料级二氧化钛的方法

(57) 摘要

本发明公开一种通过在氯化铝存在下氧化四氯化钛来制造颜料级二氧化钛的方法, 其中将氯化铝固体升华, 并与四氯化钛气体混合, 该混合物在氧化器中被氧化。另外, 还公开至少部分通过由惰性的导热固体在流化床中的热传导来升华氯化铝固体的方法和装置。

1. 通过在氯化铝存在下氧化四氯化钛来制造颜料级二氧化钛的方法,其包括如下步骤:

将惰性的导热固体与氯化铝固体在容器中混合;

向所述容器中供应一种或多种惰性气体,

其中以一定流速向容器中供应所述一种或多种惰性气体,所述流速与升华的氯化铝气流一起足以维持惰性的导热固体和氯化铝固体在流化状态下;

向所述容器、所述惰性的导热固体和所述一种或多种惰性气体中之一或多者施以足够的热,使氯化铝固体在所述容器中升华,以形成氯化铝气体;

就在进入到氧化反应器中之前将上述升华步骤得到的氯化铝气体与四氯化钛气体混合;和

氧化所述混合的氯化铝和四氯化钛气体。

2. 权利要求1所述的方法,其中所述氯化铝固体至少部分通过接触该氯化铝固体的热的惰性的导热固体的热传导来进行升华。

3. 权利要求2所述的方法,其中所述热的惰性的导热固体选自那些经判断适用于添加到氧化器中用于氧化四氯化钛以得到粗制的颜料级二氧化钛的物质。

4. 权利要求3的方法,其中所述热的惰性的导热固体包括造粒二氧化钛固体。

5. 权利要求3的方法,其中所述热的惰性的导热固体包括用于从所述氧化器内表面除去固体沉积物的擦洗剂。

6. 权利要求5的方法,其中所述热的惰性的导热固体包括氧化铝、硅酸锆、石英砂、或者煅烧的或烧结的二氧化钛擦洗剂。

7. 升华氯化铝固体的方法,其包括将氯化铝固体与惰性的导热固体在容器中混合;以一定流速向所述容器供应一种或多种惰性气体,所述流速与氯化铝升华气流一起足以维持混合的氯化铝固体和惰性的导热固体在流化状态下;向所述容器、所述惰性的导热固体和所述一种或多种惰性气体中之一或多者施以足够的热,使氯化铝固体在所述容器中升华,以形成氯化铝气体。

8. 权利要求7的方法,其中所使用的惰性的导热固体的导热率至少约等于石英砂的。

9. 权利要求7的方法,其中所述惰性的导热固体包括氧化铝、石英砂、硅酸锆、和煅烧的或烧结的二氧化钛中的一种或多种。

制造颜料级二氧化钛的方法

技术领域

[0001] 本发明一般来说涉及通过氯化法制造颜料级二氧化钛,更具体而言,涉及通过四氯化钛的氧化制造氯化法二氧化钛颜料,其中在氧化步骤中使用氯化铝(AlCl_3)作为金红石化助剂并赋予二氧化钛颜料以耐久性。

背景技术

[0002] 在众所周知的通过氧化四氯化钛气体流来制造颜料级二氧化钛中,当用小量(根据颜料制造商,通常为 0.5-10 重量%,不过更优选为 1-5 重量%,特别是 1-2 重量%)的铝盐,特别是氯化铝来增大四氯化钛反应物流时,二氧化钛的一些性能得到很大提高。其它金属氯化物,例如锆、硅和磷也产生一些类似的和一些额外的作用和改进,因此也被添加到或建议添加到四氯化钛反应物流中。然而,氯化铝因为其较低的价格是最常用的。在实践中,为了在从氧化器中得到的粗制二氧化钛产品中获得理想的金红石化度,以及影响颜料的粒径和耐久性,使用至少一种或多种额外的金属氯化物,例如上述的氯化铝在商业上总是必要的。

[0003] 为了在氧化四氯化钛以得到粗制的氯化法颜料级二氧化钛的氯化法中加入氯化铝,在这些年已经使用或建议使用多种方法和装置。

[0004] 一种已知的方法包括将(常规购买的)氯化铝固体溶解在热的液态四氯化钛中,然后蒸发该混合物,并将其加入到氧化器中。如美国专利 2,824,050 中所描述的,该方法已经被用作一种可供选择的方法来形成单独的氯化铝和四氯化钛气体流然后将它们混合。然而对气态混合物的组成的精确控制证明是个问题,而将氯化铝固体溶解在热的液态四氯化钛中据说使得能够使用可控量的添加剂。

[0005] 不幸的是,这个在氯化法中加入氯化铝的方法(也就是,通过将氯化铝固体溶解到热的液态四氯化钛中)具有其自身的缺陷,主要的缺陷是商购的氯化铝固体含有杂质,所述杂质与四氯化钛反应,并在最后用于蒸发四氯化钛/氯化铝混合物的装置中产生沉淀物。另外,溶解固体氯化铝确实增加了整个生产周期时间,而且氯化铝和四氯化钛的混合物对装置暴露于该混合物的部分具有腐蚀性,例如在其中混合氯化铝和四氯化钛以及氯化铝固体溶解到热的液态四氯化钛中的容器、蒸发该混合物的装置管道以及蒸发装置本身通常都用耐腐蚀材料做衬里,比如玻璃衬里,或者,例如,必须由昂贵的高镍合金来建造。

[0006] 还已知,顺便如上所述,在所谓的“氯化铝发生器”中原位生成氯化铝气体流,相比购买制造铝金属和相关产品所产生的氯化铝固体,通常是一种更经济的供选方案。

[0007] Harmann 等人的美国专利 5,683,669 因此描述了很多这样的氯化铝发生器以及它们在制造氯化法颜料级二氧化钛中的用途,具体见栏 3 和 4。然而,如 Hartmann 等人所述,铝固体与氯之间生成氯化铝的反应的“极度放热特性”给控制该反应,烧结铝固体带来困难,导致在熔融铝和反应器/发生器壁之间形成破坏性合金,因氯化铝固体在一些“冷位点”在反应器壁上冷凝而导致堵塞反应器。

[0008] Hartmann 等人为了了解决这些破坏性的与热相关的后果中的一些,提出预热加入到

氧化器中的四氯化钛气体流,将四氯化钛气流扫过氯化铝发生器的衬里内壁作为保护膜。Hartmann 等人引用了一些其它参考文献用于其它一些发生器装置,其中将四氯化钛通过发生器以除去并利用形成氯化铝所产生的一些热,事实上在实践中已经公认的是将所有的或基本所有的四氯化钛反应物流通过氯化铝发生器用于这些目的以及用于避免准确计量单独的四氯化钛气体流来保持在粗制二氧化钛颜料中对所添加的铝和其它类似金属氧化物添加剂的量的严密控制所带来的复杂性。

[0009] 根据常规实践使用氯化铝发生器的一个重要的缺陷是因为如此多的四氯化钛通过发生器,制造足够的氯化铝用于许多氧化器线路的资本成本可能是高得惊人。因此本领域技术人员在第一种操作模式和第二种操作模式之间面临选择,所述第一种操作模式往往是更加操作成本密集的(在购买氯化铝固体和解决由处理混合的氯化铝/四氯化钛气流带来的维修问题上),所述第二种操作模式具有其自身与产生氯化铝的放热性和在发生器条件下氯化铝/四氯化钛混合物的腐蚀性相关的维修问题,但是更加资本密集的。

发明内容

[0010] 本发明给本领域技术人员提供了一种从维修成本和可靠性方面以及从资本成本方面都更好的供选方案,本发明根据第一方面提供了通过在氯化铝存在下四氯化钛的气相氧化来制造颜料级二氧化钛的方法,其中所述氯化铝通过升华氯化铝固体得到。第二方面,本发明涉及一种升华氯化铝固体的新的、改进的方法,其特别适用于制造颜料级二氧化钛的氯化法。

[0011] 因此本发明利用氯化铝固体,但不是将其溶解在热的液态四氯化钛中,而是升华氯化铝固体以得到氯化铝气体。由升华步骤得到的氯化铝气体然后与为了加入到氧化器中而单独生成的四氯化钛气体混合,该混合优选就在四氯化钛气体进入到氧化器中之前发生,更优选在设备的限制、阻碍等条件下在尽可能接近四氯化钛进入点处发生。混合的四氯化钛和氯化铝气体然后在氧化器中氧化已得到粗制的颜料级二氧化钛产品。

[0012] 通过避免了之前实践中必须将氯化铝固体溶解在热的液态四氯化钛中然后蒸发该混合物,四氯化钛蒸发器可以避免由于氯化铝固体中的不挥发杂质而不然会形成的固体。另外,通过以优选的方式就在四氯化钛进入到氧化器之前混合升华的氯化铝和蒸发的四氯化钛,与处理氯化铝和四氯化钛气体的热的混合气流相关的腐蚀方面的困难和成本都可很大程度上得到避免。

[0013] 附带说明,直接升华是众所周知的,之前其是用于在铝制造中精制和提纯粗制氯化铝固体,见比利时专利 633119 和 Wyndham 的美国专利 4,514,373,但是据我们所知,其还没有在制造氯化法二氧化钛颜料中被用于或建议用于生成氯化铝气体。关于所用的具体装置, Wyndham 文献中描述了如常规那样使用具有加热夹套或螺杆(或两者兼而有之)的螺旋输送机来提纯粗制的氯化铝,其中在持续搅拌下,在不低于 180°C 的温度和不小于大气压的压力下,升华氯化铝固体,并用氮气净化所得气体。这种制造氯化法二氧化钛颜料的装置的缺点是氯化铝固体的总量一直在,使得升华器难以如期望那样快速开始和停止。

[0014] 比利时专利 633119 建议用循环氯化铝气体的过热气流闪蒸氯化铝粉末以得到升华氯化铝的低温气流。所提议的这个方法和装置用于我们的目的的缺陷是由升华产生的氯化铝气体中不切实际的很高一部分(约一半)都必须要经再压缩、过热和循环以得到特定

净产量的氯化铝气体用于随后的应用中。

[0015] 本发明提供的升华氯化铝固体的方法主要包括氯化铝固体与惰性的、优选高度导热的固体混合用于提高向待升华的氯化铝固体的热传递。以一定流速向容器提供惰性气体,所述流速与升华得到的氯化铝气体流一起至少足以流化氯化铝固体和惰性固体,并通过由惰性气体和 / 或容器壁提供的并至少部分通过惰性的导热固体传递的热量对氯化铝固体进行加热和升华。

[0016] 除了它们的导热性,所述惰性固体还优选表征为一类材料,其能够被带入到氧化器和理想的颜料级二氧化钛产品中,而没有过度复杂化传统的下游工艺或损害颜料性质,例如擦洗剂,如通常从该方法中除去的氧化铝或砂;或者在颜料的整个精加工中可与产品保留在一起的造粒或烧结二氧化钛材料。

[0017] 在使用惰性固体以提高热传递和因此提高氯化铝固体升华的效率,以及优选要求供应的气体流与升华气体一起适当地流化氯化铝和惰性固体床的情况下,对于相同的氯化铝气体流升华器与常规的氯化铝发生器或根据利时专利 633119 的升华相比可以小得多,并且资本不密集得多,而且氯化铝固体在升华器中可迅速蒸发并将升华气体从升华器中去除,使得在需要迅速关闭升华器时在升华器中几乎不遗留任何氯化铝存量而导致麻烦。

具体实施方式

[0018] 本发明制造颜料级二氧化钛的方法的一种优选的实施方案包括在氯化铝气体存在下氧化气相的四氯化钛以得到氧化铝掺入到其晶格中的粗制二氧化钛产品(所谓的“在氧化铝中燃烧”),这是制造金红石型二氧化钛颜料的氯化法的一部分,所述颜料例如常用于纸张、塑料和各种类型的涂料中的。制造金红石型二氧化钛颜料的氯化法这里不需要进行详细描述,因为通用方法是众所周知的,并且在许多文献中有描述,在这个方法中所包括的氯化、氧化和精加工操作的细节并不受本发明的影响。在氧化步骤中掺入氧化铝也如上所述是众所周知的,本发明的贡献在于提供氯化铝气体用于在氧化器中与四氯化钛气体一起被氧化。也就是说,在本发明中通过升华氯化铝固体提供氯化铝气体,然后将由升华步骤得到的氯化铝气体与四氯化钛气体混合,该混合优选就在氧化器之前发生,更优选在设备的限制、阻碍等条件下在尽可能接近四氯化钛进入到氧化器中的进入点处发生,从而使得氯化铝和四氯化钛气体的腐蚀性混合物在方法设备中尽可能少得相遇。

[0019] 在这种情况下通常将购买氯化铝固体,而不是通过如在制造铝金属中所实践的对含铝矿石的加碳氯化 and 最后氯化铝固体的冷凝来生产。通常购买氯化铝固体证明在整体上是更经济的,然而,决不排除可以生产该固体并可能的话进行原地储存,在需要的时候使用。

[0020] 无论如何,都将氯化铝固体与一种或多种惰性的导热固体在容器中混合,并以一定流速向容器中供应一种或多种惰性气体,所述流速与氯化铝升华气体流一起至少足以维持氯化铝固体和惰性的导热固体在流化状态下。通过加热容器和 / 或通过加热使流化床中的氯化铝固体升华的惰性气体来供热,为此向氯化铝固体的热传递至少部分通过在流化床中与氯化铝固体一起使用的惰性的、优选高度导热的固体来辅助完成。为了避免如 Hartmann 等人所描述的与使用氯化铝发生器相关的资本问题,这其中所有的或基本所有的四氯化钛气体都通过发生器,优选在我们的升华器中惰性气体流速不会大大超过保持惰性

固体和氯化铝固体流化所需要的最小流速——优选其不超过为实现混合的热的惰性固体和氯化铝固体的流化所需要的升华的氯化铝气体流的 200%。

[0021] 合适的惰性气体可以是,例如,氮气或一氧化碳,当然在通常的操作中,这两种气体都出现在氧化器的气体产品流中。与已知的涉及大流量的四氯化钛气体的氯化铝发生器相比,本发明的升华器中对惰性气体流要求可以小至整个氧化器气流的 1-2 体积%;因此,本发明的升华器从资本和空间上考虑都是有利的,其对于同样产量的氯化铝气体,与传统的氯化铝发生器相比尺寸小得多。另外,与混合氯化铝升华气体与四氯化钛气体相关的腐蚀问题也可以最小化,因为这两种气体就在氧化器之前混合。

[0022] 所述惰性的导热固体用以辅助从加热的容器壁和 / 或从给容器供应的热的惰性气体向待升华的氯化铝固体进行热传递。还优选的是,除了在本发明中是惰性和导热的之外,还选择该惰性固体为一类材料,其能够被带入到氧化器中和理想的颜料级二氧化钛产品中,而没有过度复杂化传统的下游工艺或损害颜料性质,例如擦洗剂,如通常从该方法中除去的氧化铝或砂;或者在颜料的整个精加工中可与产品保留在一起的造粒或烧结二氧化钛材料,同时优选其具有的导热率至少约等于石英砂(在 333K 下导热率为 5.2-6.9w/m-K(在 600° F 下 3-4btu/hr-ft-° F))。合适的惰性固体例如描述于 Yuill 等人的美国专利 6,419,893、Flynn 等人的美国专利申请公开 2005/0249651、Brownbridge 等人的美国专利 5,544,817、Zhao 等人的美国专利 6,036,999、以及 Krause 等人的美国专利申请 2004/0187392 和 2004/0239012。

[0023] 这里描述的新型氯化铝升华器特别可用于提供待与四氯化钛气体混合的氯化铝气体,随后用于在氯化 TiO₂ 方法的氧化器中进行氧化,不过本领域技术人员也将认识到该升华器也可用于其它已知的通常进行氯化铝固体升华的情况中(例如,如前所述 Wyndham 的美国专利 4,514,373 或比利时专利 633119 的铝制造中),也可用于(生产颜料级二氧化钛的)氯化法或硫酸盐法中用于提供对粗制的氯化法或硫酸盐法颜料级二氧化钛的氧化铝后处理。