

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97136618

※申請日期：97.9.24

※IPC 分類：C01G 23/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造二氧化鈦的多階段方法

Mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Titandioxid

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

克洛諾斯國際有限公司 / Kronos International, Inc.

代表人：(中文/英文)

1. 烏爾佛特 菲安德 / Fiand, Ulfert

2. 安特耶 杜達 / Duda, Antje

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國 D-51373 列弗庫森 派施街 5 號

Peschstrasse 5, D-51373 Leverkusen, GERMANY.

國籍：(中文/英文)

德國 / German

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

萊納 葛魯伯 / Gruber, Rainer

國籍：(中文/英文)

德國 / German

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；2007.10.12；10 2007 049 296.2

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種製造二氧化鈦的階段方法，用四氯化鈦與氧在一反應器中反應製造。其中氧與四氯化鈦分數階段定量供應在第一階段將氣態四氯化鈦以化學計量或超化學計量的量導入一股預熱的含氧氣流中，以產生含二氧化鈦的氣體懸浮物。在第二階段或其他階段將液態四氯化鈦及含氧氣體導入該含二氧化鈦的氣體懸浮物，以產生其二氧化鈦。在一實施例中，在第二階段或其他階段將四氯化鈦含氧氣體以低於約 50°C 的限度供應。依此，比起先前技術的習知方法，能量可大大節省。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

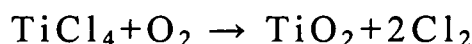
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種多階段藉著將四氯化鈦氧化製造二氧化鈦的方法，其中氧及四氯化鈦在數階段定量供應。

【先前技術】

在一種產業上利用之製造二氧化鈦色素粒子的方法(所謂的氯化物法)，將四氯化鈦(TiCl_4)與一種氧化性氣體(如氧、空氣等)及一定之添加物在一管反應器中反應成二氧化鈦和氯：



此二氧化鈦粒子隨後與氯氣體分離，習用之添加物為三氯化鋁[當作金紅石化劑(Rutilisierer)]及水蒸氣或鹼金屬鹽(當作品核)。

一般，該氧化程序係一階段實施，換言之，該反應成份[離析物(Edukt)]--氧與氣態四氯化鈦各只在反應器一位置定量加入。由於四氯化鈦氧化作用的活化很高，故該離析物在定量加入前須加強熱到達到至少少約 740°C 的絕熱混合溫度。此氧化反應放出許多熱，因此在完全反應後，達到約 1850°C 的絕熱反應溫度。直到產生的色素在一過濾器中從氣體混合物分離為止，將此混合物冷卻到至多 450°C ，以避免過濾器損壞。在能量方面，此程序進行方式不可靠，因為許多熱量散失到冷卻水系統中。而且就產物品質觀之，此單步驟氧化係不利用者，因為氧化的熱區域膨

脹促使硬的二氧化鈦骨材形成。

因此在先前技術有各種發展將程序用多階段方式操作，依英專利 GB 1 064 569 係將 TiCl_4 及 O_2 分二階段定量供應，其中 O_2 量足夠將 TiCl_4 量完全氧化。依美專利 US 4,053,577 的揭示，至多將離析物之一分二階段導入反應器中。

在 GB 2037 266、US4,803,056 及 EP 0583 063 B1 的方法係將氣態 TiCl_4 分二個或數個階段導入一股熱氧氣流中。

EP 0 852 568 B1 的方法係除了 TiCl_4 外也將氧分二階段定量供應。但此方法的目的係將平均 TiO_2 粒子大小以及 TiO_2 色素的色調(Farbstich)作有效控制。此處係先將約 400°C 的 TiCl_4 蒸氣導入一約 150°C 熱氧氣流中。在隨後的反應區中形成 TiO_2 粒子且粒子生長，在第二入口點處，供應加熱得較少的 TiCl_4 蒸氣(約 180°C)，氧在第二入口點以 $25\sim1040^\circ\text{C}$ 之間的溫度導入，其中混合物的溫度足夠造成反應。

依 US 6,387,347 的多階段方法要另外減少結塊(Agglomerat)形成。為此，已加熱的氣態 TiCl_4 氣流在定量供應前，在反應器中分成二道部分流。一道部分流在反應器中第一階段氧化，第二道部分流藉噴入液體 TiCl_4 而冷卻(去過熱)然後定量供應到反應器中，此去過熱作業反應器外發生，其中不得超出總料流的冷凝溫度。

美專利 US 2007/0172414 A1 發表了一種使二氧化鈦與氧反應的多階段方法，其中在第一階段將液態二氧化鈦導

入反應器，第二階段將氧導入反應器中，第一反應器階段中係呈超過化學計量的量存在。此方法可節省能量及改善離子大小的分佈。

【發明內容】

本發明的目的在提供一種藉四氯化鈦氧化製造二氧化鈦的方法，此方法比起先前習知技術來能更進一步節省能源。

依本發明，這種目的達成之道係利用一種製造二氧化鈦的多階段方法，用四氯化鈦與氧在一反應器中反應製造，其特徵在以下步驟：

(a)將氣態 TiCl_4 導入反應器的第一反應區中的一道預熱的含氧氣流中，其中在該反應區中該四氯化鈦：氧的莫耳比例至少為 1，且形成含二氧化鈦粒子的氣體懸浮物；

(b)將該含二氧化鈦粒子的氣體懸浮物導入至少另一個反應區中；

(c)將一種含氧的氣體及液態四氯化鈦導入該至少另一反應區中，且進一步在該氣體懸浮液中形成二氧化鈦。

本發明的其他有利實施例見於申請專利範圍附屬項。

本發明的方法與先前技術製造二氧化鈦的多階段氯化物方法不同處在於： TiCl_4 在第一階段(步驟 a)係氣態者，且其量相對於氧係呈化學計量或過量者，而在第二階段[以及可能有的第三階段(步驟 c)]中係呈液態且以低於化學計量的量定量供應。

在步驟(a)， TiCl_4 與 O_2 在反應器第一反應區反應並形

成一含 TiO_2 的氣體懸浮物(第一階段)。

在步驟(b)，含 TiO_2 的混合進一步導入至少另一反應區中；

在步驟(c)中將含氧氣體導入該至少另一反應區中並將液體 TiCl_4 導入其中，並在氣體懸浮物中形成其他的 TiO_2 (第二階段)。

此方法可分二階段或多於二階段實施。在第一階段(步驟 a)預熱的含氧氣體的溫度至少約 950°C 。在第二或其他階段(步驟 c)，該含氧氣體在此方法的一實施例係以至少約 200°C 的溫度定量供應。

在此方法將一特別實施例中，在該至少另一階段中，該含氧氣體係「冷」導入，換言之以少於約 50°C 的溫度導入，例如用約 30°C 的溫度，此程序方式使能量效率更進一步改善，因為只有第一階段的含氧氣體成份須加熱以提供反應所需之活化能。在所有其他階段中，活化能係由該在上游階段釋出之 TiCl_4 氧化的反應焓提供。

在此方法另一實施例中，在步驟(a)中，該氧態 TiCl_4 與含氧氣體混合導入反應室中。如果該氣體混合物中 O_2 比例至多約 20 體積%，則甚有利。為了避免氣體混合物中的成份提前反應，氣體混合物的溫度須至多為 900°C 。將氣體 TiCl_4 與含氧氣混合導入會在 TiO_2 構造中形成缺陷且使所裝 TiO_2 色素的亮度改善。

在本發明特別實施例中，該程序在一圓柱形管反應器中進行。

【實施方式】

以下所述實施例只是本發明的一種可能方式，但本發明的範圍不限於此。

此方法分二階段實施，其中 TiCl_4 在第一與第二階段以相同的量定量供應。在第一階段，含氧氣流的溫度 1650°C 而導入之氣態 TiCl_4 為 450°C 。第一反應區中莫耳比例 $\text{TiCl}_4 : \text{O}_2$ 為約 1。在第一階段的上游，在第一階段反應完全結束之處，先將含氧氣體定量供應，然後供應液體 TiCl_4 。在第二階段，該導入之含氧氣體溫度為 30°C ，而導入之液體 TiCl_4 同樣為 30°C 。

和傳統一階段的程序方式相比，在本發明的程序方式的此實施例固然在第一燃燒階段選用相同溫度，但關於含氧氣體及 TiCl_4 在第一階段所要加熱的量少得多，故在離析物預熱時能量節省許多。而在第二階段，該離析物則不預熱。整體達成的節省大約相當於將 TiCl_4 分配到二階段的比例，亦即，在此實施例中約為 50%。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

公告本

十、申請專利範圍：

1.一種製造二氧化鈦的多階段方法，用四氯化鈦與氧在一反應器中反應製造，其特徵在以下步驟：

(a)將氣態四氯化鈦導入反應器的第一反應區中的一道預熱到至少 950°C 的含氧氣流中，其中在該反應區中該四氯化鈦：氧的莫耳比例至少為 1，且形成含二氧化鈦粒子的氣體懸浮物；

(b)將該含二氧化鈦粒子的氣體懸浮物導入至少另一個反應區中；

(c)將一種含氧的氣體及液態四氯化鈦導入該至少另一反應區中，且進一步在該氣體懸浮物中形成二氧化鈦，其中該含氧的氣體在反應前溫度低於 50°C 。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

在步驟(c)將先將氧導入然後將四氯化鈦導入。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中：

該反應器中另一反應區位於該步驟(a)的反應完全結束之處。

4.如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中：

在步驟(a)中該氣態四氯化鈦與氧混合導入。

5.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中：

在步驟(a)中該氣體混合物中的氧成份最多約 20 體積 %。

6.如申請專利範圍第 4 項之方法，其中：

該氣體混合物的溫度最高約 900°C 。