(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101918319 B
(45)授权公告日 2013.01.09

(21)申请号 200880124721.6

(22)申请日 2008.12.29

(30)优先权数据
2008/00404 2008.01.14 ZA

(85)PCT申请进入国家阶段日
2010.07.14

(86)PCT申请的申请数据
PCT/IB2008/055559 2008.12.29

(87)PCT申请的公布数据
WO2009/090513 EN 2009.07.23

(73)专利权人 派鲁克(私人)有限公司
地址 南非约翰内斯堡

(72)发明人 格拉尔德·比勒陀利乌斯

(74)专利代理机构 北京信慧永光知识产权代理有限责任公司 11290
代理人 张淑珍 王维玉

(51)Int.Cl.
C01G 23/02(2006.01)
C22B 34/12(2006.01)

(56)对比文件
CN 101016167 A,2007.08.15, 说明书第1-2页,发明内容.

WO 2006/079887 A2,2006.08.03, 权利要求1-16.

WO 2006/079887 A2,2006.08.03, 权利要求1-16.

Heinz Sibum,et.al..Titanium, Titanium Alloys, and Titanium Compounds.《Ullmann"s Encyclopedia of Industrial Chemistry》.2000, 第37卷第51-82页.

审查员 杨坤

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54)发明名称

三氟化钛的制备

(57)摘要

一种由含钛原料制备三氟化钛的方法,包括下列步骤:由所述含钛原料产生Ti(IV)的氟化物溶液,以及用过渡金属或所述过渡金属的合金将所述溶液中的Ti(IV)还原。所述过渡金属选自锰、铁、钴、镍和锌。向所产生的含有Ti(III)的溶液中加入含有铵的盐以及氨或氟化铵,从而产生沉淀,并将所述沉淀热解以产生三氟化钛。

CN 101918319 B

1. 一种由含钛原料制备三氟化钛的方法，所述方法包括下列步骤：

由所述含钛原料产生 Ti(IV) 的氟化物溶液；

用过渡金属或所述过渡金属的合金将所述溶液中的 Ti(IV) 还原，从而产生含有 Ti(III) 的溶液，其中所述过渡金属选自锰、铁、钴、镍和锌；

向所述含有 Ti(III) 的溶液中加入含有铵的盐，以及氨或氟化铵之一或二者的混合物，从而产生沉淀；以及

将所述沉淀热解以产生三氟化钛。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中，通过将所述含钛原料在 HF 水溶液中消化，由所述含钛原料产生所述 Ti(IV) 的溶液。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述含有铵的盐为氯化铵。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其中，所述含钛原料选自钛的氧化物、氢氧化物、硫酸盐以及钛渣。

5. 如权利要求 4 所述的方法，其中，所述含钛原料选自金红石、锐钛矿、板钛矿、假板钛矿、白钛石和钛铁矿。

6. 如权利要求 1-5 中的任一项所述的方法，其中，所述 Ti(IV) 用铁或含铁的合金进行还原。

7. 如权利要求 2 所述的方法，其中，所述 HF 水溶液的浓度为 5-60％。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其中，所述 HF 水溶液的浓度为 10-30％。

9. 如权利要求 8 所述的方法，其中，所述 HF 水溶液的浓度为 15-25％。

10. 络盐 $NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$。

三氟化钛的制备

技术领域

[0001] 本发明涉及三氟化钛 (TiF_3) 的制备。

背景技术

[0002] 如 WO 2006/079887A2 所述，在用诸如 Al、Mg、Na 或 Ca 的还原剂进行还原后，TiF_3 在制备金属 Ti 方面是一种优选的中间体。

发明内容

[0003] 本发明提供了高效廉价的制备三氟化钛的方法。

[0004] 本申请人了解到，在 WO 2006/079887A2 中，TiF_3 是由含钛原料例如钛铁矿 (ilmenite) 通过对 $(NH_4)_2TiF_6$ 进行还原产生的。然而，这一方法需要将 Ti(IV) 用铝进行还原，因而是一种比本发明更为昂贵的方法。本发明所述的方法提供了将 Ti(IV) 还原至 Ti(III) 的廉价的方法。

[0005] 在酸性条件下，过渡金属 M 及其合金能将 Ti(IV) 还原至 Ti(III)，其中，M 可为锰、铁、钴、镍或锌。进一步地讲，因为相比于钛，这些金属对于氟离子具有更低的亲合力，所以形成 NH_4TiF_4 或其他氟络合物而不受 M 的干扰是可能的。然而，所述 M^{2+} 离子必须保持稳定以防止氧化和共沉淀。本申请人发现，所述金属的氧化和共沉淀可通过形成铵复盐 $(NH_4)_2MCl_4$ 得以防止，所述铵复盐通过向所述还原溶液中加入 NH_4Cl（每摩尔 M^{2+} 约 4.4mol）或 $(NH_4)_2SO_4$（每摩尔 M^{2+} 约 2.2mol）形成。

[0006] 本申请人发现，加入 NH_4OH 或 NH_4F 而产生的缓冲溶液使得所述还原溶液的 pH 稳定在 4-5 之间。假定在这些条件下，NH_4OH 或 NH_4F 形成不常见的络合物 $NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$ 或 $NH_4TiF_4 \cdot NH_4F$，并从溶液沉淀出来。这一络合物即使在干燥后也保持稳定。然后，可以将所述 M^{2+} 从这一络合物上洗去，从而得到能够分解产生 TiF_3 的纯净的前体。

[0007] 本发明的第一方面提供了由含钛原料制备三氟化钛的方法，所述方法包括下列步骤：

[0008] 由所述含钛原料产生 Ti(IV) 的氟化物溶液；

[0009] 用过渡金属或所述过渡金属的合金将所述溶液中的 Ti(IV) 还原，从而产生含有 Ti(III) 的溶液，其中所述过渡金属选自锰、铁、钴、镍和锌；

[0010] 向所述含有 Ti(III) 的溶液中加入含有铵的盐，以及氨或氟化铵之一或二者的混合物，从而产生沉淀；以及

[0011] 将所述沉淀热解以产生三氟化钛。

[0012] 上述金属都具有有利于将 Ti(IV) 还原至 Ti(III) 并在还原条件下产生 M^{2+} 的氧化还原电势。在按上文所述比例加入 NH_4Cl 或 $(NH_4)_2SO_4$ 后，它们还形成所述的铵复盐 $(NH_4)_2MCl_4$。

[0013] 可通过在 HF 水溶液中消化所述原料，由所述含钛原料产生 Ti(IV) 的溶液。所述含有铵的盐可为氯化铵。不受到理论的约束，本申请人相信所述沉淀分别是 $NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$

或 $NH_4TiF_4 \cdot NH_4F$ 之一。

[0014] 所述含钛原料可选自钛的氧化物、氢氧化物和硫酸盐（包括例如金红石、锐钛矿、板钛矿、假板钛矿 (pseudo-brookite) 和白钛石这些原料，均为含 TiO_2 的原料）以及钛渣 (titaniferous slags)。钛渣是含 TiO_2 的原料，从钛铁矿的熔炼中大量产生。钛铁矿 ($FeTiO_3$) 也可用于本发明所述的方法，但会需要较大量的 HF 并且会产生较大量的副产物。

[0015] 所述方法可包括用铁还原所述 Ti(IV)。所述铁可为铁板、铁块、铁粉以及含铁的合金等形式。

[0016] 所述 HF 水溶液的浓度可为约 5-60％，优选为约 10-30％，并且更优选为约 15-25％。

[0017] 本发明还提供了通过本文所述方法制备的三氟化钛。

[0018] 本发明进一步提供了由三氟化钛制备的金属钛，所述三氟化钛通过本文所述的方法制备。

[0019] 本发明进一步提供了络盐 (complex salt) $NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$。

附图说明

[0020] 图 1 显示将 TiF_4 还原至 TiF_3 的图。

具体实施方式

[0021] 参考下列实施例和附图，下面以实例描述本发明。

[0022] 实施例

[0023] 实施例 1：使用铁作为还原剂制备 TiF_3

[0024] 在 5L 的聚丙烯烧杯中，用自来水 (2100g) 稀释 HF(2400g，40％)。将锐钛矿浆 (1.25kg，约 50％的 Ti) 一边搅拌一边缓慢加入至所述经稀释的酸中。所述溶解反应是放热的，其温度升高至 60-70℃。大约 1h 后，将过量的矿浆从所述溶液中滤去。

[0025] $TiO(OH)_2(s)+4HF(aq) \rightarrow TiF_4(aq)+2H_2O$

[0026] 然后，将所述的 TiF_4 水性沥滤液 (leachate) 标准化。在氧化铝坩埚 (250ml) 中，将过量 $(NH_4)_2CO_3$ 缓慢加入所述沥滤液的样品 (75g)，直到不再形成白色沉淀。将所述沉淀在加热板上加热至干，并将所述坩埚置于 1000℃的煅烧炉中。在分解后（不再冒烟的时间点），冷却后 TiO_2 的产量为 10.2g，表明要产生 1mol TiO_2(79.9g) 需要 587.5g 沥滤液。

[0027] 在 5L 的聚丙烯烧杯中，将所述沥滤液 (2940g，相当于 5mol TiO_2) 用自来水 (980g) 进行稀释。在缓慢搅拌下，将两块软钢板降入所述溶液。浸于所述溶液中的总表面积约为 3000cm^2。虽然在开始 2h 内完成了所述反应的 40％，但还是将所述反应放置过夜 (18h) 以使其反应完全。用铁将 Ti(IV) 还原至 Ti(III) 后，所述还原不再进行下去。将所述软钢板从深绿色溶液中提起，然后干燥称重。发现有 147.6g(2.643mol) 的铁被溶解。

[0028] 为使 Fe(II) 在溶液中保持稳定，对于每摩尔铁，在搅拌下加入 4.4mol 的 NH_4Cl(10％过量)（即：2.643×4.4×53.5g/mol ＝ 622g NH_4Cl)，以形成复盐 $(NH_4)_2FeCl_4$。30 分钟后，当全部 NH_4Cl 溶解时，向所述溶液中缓慢加入氨水 (NH_4OH)。发现在这些条件下，将 2.5mol NH_4OH(496ml，25％溶液）加入 1mol Fe(II) 中实现了高产量的（相信是）$NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$ 紫色沉淀，而未与 Fe(II) 共沉淀 (2.643×2.5×75ml/mol NH_4OH(25％))。

30 分钟后，将所述沉淀过滤，并用 0.01N 乙酸溶液对滤饼进行洗涤直至滤液无色。然后将所述沉淀在 70℃干燥，产生紫色的饼状物 (846.6g)。在带有石墨盖子的氧化铝坩埚中，于 550℃将所述饼状物的一部分 (50g) 在 N_2 下分解 12h。闻到了氨的强烈气味，冷却后产生深褐色粉末 (29.6g)，所述粉末经 XRD 和 XRF 分析证实为 TiF_3。

[0029] 40.8％的质量损失意味着 846.6g 的所述紫色前体产生了 501.2g 的 TiF_3。根据其摩尔质量为 104.9g 可知，这等于从 5mol TiF_4 沥滤液中得到了 4.78mol TiF_3（得率 95.6％）。

[0030] 所述缓冲体系（过量的 NH_4Cl 和 NH_4OH）在加入 NH_4OH 期间提高了 pH 4-5 的稳定性，并且在不发生 Fe(II) 共沉淀的情况下提高了产率。

[0031] 通过（相信是）$NH_4TiF_4 \cdot NH_4OH$(176.9g/mol) 的分解所得到 TiF_3(104.9g/mol) 的质量理论上为 59.3％。所得到 TiF_3 的产率为 59.2％，表明几乎是定量的转化。

[0032] 在用铁进行还原的情况下，将在所述沉淀分解期间形成的废气用消石灰除去，以形成 CaF_2 和 NH_4OH。所述 $(NH_4)_2FeCl_4$ 流与 WO 2006/079887A2 中的描述相同，但每单位 Ti 少产生约 50％的 Fe。

[0033] 所述 NH_4Cl 不需要进行纯化或结晶，其作为饱和溶液加入，并且加入水使 NH_4Cl 溶解。

[0034] 特别地，在使用铁的情况下，相比于 WO 2006/079887A2 中描述的方法，本发明所述方法的优点在于：

[0035] (1) 可使用粗锐钛矿；

[0036] (2)Fe 是比 Al 粉便宜得多的还原剂；

[0037] (3)HF 的成本节约了 35％（每摩尔 Ti 使用 4mol HF，而非 6mol）；

[0038] (4) 需要在回收利用循环中除去的 CaF_2 和 Fe 的量大约比 WO2006/079887A2 的方法所产生的量少 50％；

[0039] (5)NH_4Cl 能够以饱和溶液而非干粉的形式回收利用；以及

[0040] (6) 在终产物中不需要升华 AlF_3。

[0041] 实施例 2：使用锰、钴、镍或锌制备 TiF_3

[0042] 分别使用锰、钴、镍和锌作为所述还原剂，在实施例 1 的沥滤液基础上进行还原以制备 TiF_3。

[0043] 工业实用性

[0044] WO 2006/079887A2 中描述的方法通过用 Al 还原，由 $(NH_4)_2TiF_6$ 制备出 TiF_3(75-80％) 和 AlF_3(25-20％) 的混合物。类似于钛，铝对于氟化物也具有高的亲合力。当 Al 与 Ti 对于氟离子进行竞争时，这一高亲合力导致了在还原期间 $(NH_4)_3AlF_6$ 与 NH_4TiF_4 的共沉淀。当这一前体混合物发生分解时，产生了 TiF_3-AlF_3 混合物。本发明所述的方法使用铁作为还原剂，制备出纯的 TiF_3 产物。

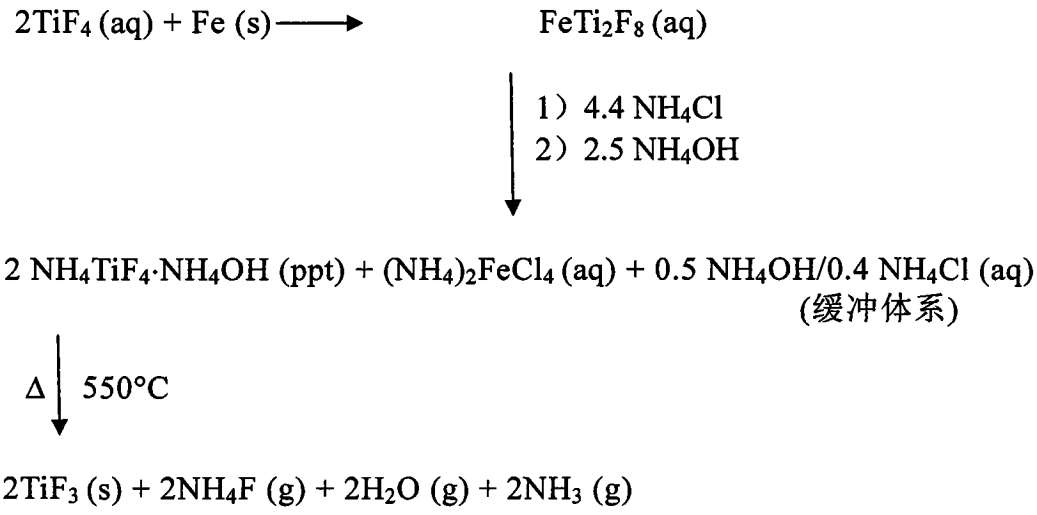

2TiF4 (aq) + Fe (s)
FeTi2F8 (aq)
1）4.4 NH4Cl
2）2.5 NH4OH
2 NH4TiF4·NH4OH (ppt) + (NH4)2FeCl4 (aq) + 0.5 NH4OH/0.4 NH4Cl (aq)
(缓冲体系)
Δ
550°C
2TiF3 (s) + 2NH4F (g) + 2H2O (g) + 2NH3 (g)

图 1