

公告本

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： 96130890

※申請日期： 96.8.21

※IPC 分類：

C01G 23/07 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造顏料用二氧化鈦之方法

PROCESS FOR MAKING PIGMENTARY TITANIUM DIOXIDE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商東納斯公司

TRONOX LLC

代表人：(中文/英文)

羅傑 G 愛迪生

ADDISON, ROGER G.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國奧克拉荷馬州奧克拉荷馬市北羅賓森大道211號第一統領廣場
300室

ONE LEADERSHIP SQUARE, SUITE 300, 211 NORTH ROBINSON
AVENUE, OKLAHOMA CITY, OK 73102-7109, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 哈利 E 菲林

FLYNN, HARRY E.

2. 羅伯特 O 馬汀

MARTIN, ROBERT O.

3. 查爾斯 A 納塔利

NATALIE, CHARLES A.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

3. 美國 U.S.A.

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：

1. 美國；2006年09月18日；11/522,702

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 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：

本發明揭示一種在氯化鋁存在下、經由四氯化鈦之氧化反應來製造顏料用二氧化鈦之方法，其中將氯化鋁固體昇華並與四氯化鈦氣體組合，且將該組合氣體在氧化器中氧化。本發明亦揭示一種至少部分地藉由傳自流化床中之惰性導熱固體之傳導熱使氯化鋁固體昇華之方法及裝置。

六、英文發明摘要：

A process is disclosed for making pigmentary titanium dioxide through the oxidation of titanium tetrachloride in the presence of aluminum chloride, in which aluminum chloride solids are sublimed and combined with titanium tetrachloride gases and the combination oxidized in an oxidizer. Also, a process and apparatus for subliming aluminum chloride solids at least in part by conductive heat transfer from inert, thermally conductive solids in a fluidized bed.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

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】

本發明一般係關於藉由氯化物法製造顏料用二氧化鈦之製法，且更特定言之，係關於經由四氯化鈦之氧化反應製造氯化物法二氧化鈦顏料之製法，其中將氯化鋁(AlCl_3)用於氧化步驟中作為紅化助劑並賦予二氧化鈦顏料以耐久性。

【先前技術】

在熟知之藉由四氯化鈦氣流之氧化反應來製造顏料用二氧化鈦之製法中，當在四氯化鈦反應物物流中增加少量(視顏料製造商而定，通常為0.5直至10重量%之範圍，但更佳為1至5重量%且尤其為1至2重量%)鋁鹽(尤其氯化鋁)時，二氧化鈦之某些特性大大增強。由於其他金屬氯化物(例如氯化鋅、氯化矽及氯化磷)可產生某些類似的及某些另外的效應及改良，故而亦添加至或建議添加至四氯化鈦反應物物流中。然而氯化鋁因其成本相對較低而最常用。實際上，使用至少一種或多種其他金屬氯化物，諸如剛剛提及之氯化鋁，一直為商業上達成氧化器所排出之粗二氧化鈦產物之所要紅化度以及影響顏料粒徑及耐久性所需要的。

多年來已使用或提議使用多種添加氯化鋁至氯化物製程中以便氧化四氯化鈦產生粗的氯化物法顏料用二氧化鈦的方法及裝置。

一已知方法包括將(常規採購之)氯化鋁固體溶於熱四氯

化鈦液體中，繼之使混合物汽化及將其添加至氧化器中。如美國專利第2,824,050號中所述，此方法已用作"形成單獨的氯化鋁氣流及四氯化鈦氣流且接著將該等單獨的氣流組合"之替代方法。儘管據稱將氯化鋁固體溶於熱四氯化鈦液體中能夠使待使用之添加劑之量得到控制，然而亦已證明在精確控制氣體混合物之組成方面是個問題。

遺憾地是，此向該過程添加氯化鋁(亦即將氯化鋁固體溶於熱四氯化鈦液體中)之方法本身就有缺點，主要缺點為商用氯化鋁固體含有會與四氯化鈦反應且在最後用於汽化四氯化鈦/三氯化鋁混合物之裝置中產生沈積物的雜質。此外，固體氯化鋁之溶解將總生產週期時間延長一段時間，且氯化鋁與四氯化鈦之混合物具有腐蝕性，以致暴露於混合物之設備(例如，將氯化鋁與四氯化鈦混合且將氯化鋁固體溶於熱四氯化鈦液體中之容器，連接至用於汽化混合物之裝置的管道及汽化裝置本身)一般專門襯有耐腐蝕材料(諸如玻璃內襯)或必須由(例如)昂貴的耐腐蝕性高鎳合金來建構。

亦已獲知，如上文附帶提及，可在所謂的"氯化鋁產生器"中就地形成氯化鋁氣流，作為購買如用於製造鋁金屬及相關產品所產生之氯化鋁固體之通常更經濟替代法。

頒予Hartmann等人之美國專利第5,683,669號就此描述了多種該等氯化鋁產生器及其在製造氯化物法顏料用二氧化鈦中之用法，具體參見第3及第4行。然而，如Hartmann等人所述，鋁固體與氯之間形成氯化鋁之反應的"極端放熱

性質"導致以下難關：反應控制、鋁固體燒結、熔融鋁與反應器/產生器壁之間形成合金損傷、混合氣體之腐蝕及高溫對反應器壁之損傷，及在某些"冷點"中氯化鋁固體凝結於反應器壁上而阻塞反應器。

Hartmann等人提出抵消該等某些熱損傷相關結果之方法，而且提出將饋入氧化器中之四氯化鈦氣流預熱、用四氯化鈦氣流吹掃氯化鋁產生器之襯套內壁以充當保護膜。Hartmann等人引用了其他若干關於其他產生器布置的參考文獻，其中使四氯化鈦通過產生器以移除並利用氯化鋁之部分形成熱，而實際上已成為公認實務的是，使全部或大體上全部的四氯化鈦反應物氣流通過氯化鋁產生器，以便達成該等目的且避免為維持對粗二氧化鈦顏料中之氧化鋁及其他物(金屬氧化物添加劑)之添加量之嚴格控制而精確計量單獨四氯化鈦氣流之複雜性。

常規實務之使用氯化鋁產生器之明顯缺點為，由於如此大量的四氯化鈦通過產生器，因此為若干氧化器管路製造足夠氯化鋁之資金成本可能過高。因此，熟習此項技術者在兩種操作模式之間面臨選擇：第一種操作模式傾向於大量操作成本密集型(採購氯化鋁固體及解決因處理所混合之氯化鋁/四氯化鈦氣流所產生之維護問題)，而另一方面，第二種操作模式其自身有維護困難(該等困難與氯化鋁生成時之放熱及氯化鋁/四氯化鈦混合物在產生器條件下之腐蝕相關)，而且為大量資金密集型。

【發明內容】

本發明從維護成本及可靠性角度以及資金成本角度為熟習此項技術者提供一種較好的替代方法：根據第一態樣提供一種在氯化鋁存在下藉由氣相氧化四氯化鈦來製造顏料用二氧化鈦的方法，其中氯化鋁藉由使氯化鋁固體昇華來產生。在第二態樣中，本發明係關於一種昇華氯化鋁固體的新穎改良方法，其尤其適用於以氯化物法製造顏料用二氧化鈦。

因此本發明係利用氯化鋁固體(而非將其溶於熱四氯化鈦液體中)，使氯化鋁固體昇華以產生氯化鋁氣體。接著將昇華步驟所產生之氯化鋁氣體與已單獨生成之四氯化鈦氣體組合以便饋入氧化器，考量到設備限制、阻塞及類似方面，此組合較佳在四氯化鈦氣體剛進入氧化器之前發生且更佳盡可能靠近四氯化鈦氣體之進入點發生。

接著將所組合之四氯化鈦與氯化鋁氣體在氧化器中氧化以產生粗的顏料用二氧化鈦產物。

由於如先前須將氯化鋁固體溶於熱四氯化鈦液體中且接著將混合物汽化之實務得以避免，因此四氯化鈦汽化器可杜絕因氯化鋁固體中之不揮發雜質所另外形成之固體。此外，藉由在四氯化鈦導入氧化器內之前才將所昇華之氯化鋁與所汽化之四氯化鈦以較佳方式組合，可基本上避免與腐蝕相關之困難及與處理氯化鋁和四氯化鈦氣體之混合熱氣流相關之成本。

附帶而言，直接昇華法已為人知且先前已用於在鋁製造之背景下精製及純化粗氯化鋁固體，參見例如比利時專利

第 633119 號及美國專利第 4,514,373 號(頒予 Wyndham)，但據本發明人所知，直接昇華法尚未用於或提議用於在製造氯化物法二氧化鈦顏料之不同背景下產生氯化鋁氣體。關於所用具體裝置，Wyndham 參照案描述使用習知之具有熱夾套或螺桿(或兩者)之螺桿輸送器純化粗氯化鋁，其中在不低於 180 攝氏度(degrees Celsius)之溫度及不低於大氣壓之壓力下、在不斷攪動下使氯化鋁固體昇華且使用氮氣吹洗所得氣體。用於製造氯化物法二氧化鈦顏料之此類裝置之缺點為一直餘存氯化鋁固體存貨，使得昇華器難以根據需要快速起動與停止。

比利時專利第 633119 號提出使用再循環氯化鋁氣體之過熱氣流急驟汽化氯化鋁粉末，以產生所昇華之氯化鋁之低溫氣流。對於本發明目的而言，所提出之方法及裝置之缺點在於，昇華所產生之不合理之高比例(約一半)之氯化鋁氣體必須再壓縮、過度加熱且再循環以能夠製備特定淨產量之氯化鋁氣體以備後續使用。

本發明所提供之用於昇華氯化鋁固體之方法基本上包括將氯化鋁固體與惰性、較佳高度導熱性之固體組合以便改良待昇華之氯化鋁固體之熱傳遞。惰性氣體係以在昇華所產生之氯化鋁氣體之流動下至少足以使氯化鋁固體及惰性固體流化之流率供至容器中，且氯化鋁固體係藉助於經由惰性氣體及/或經由器壁所提供之熱量及至少部分地經由惰性導熱固體所傳遞之熱量加熱並昇華。

惰性固體除其導熱性之外，較佳亦具有如下特徵：其為

一種可載入氧化器內及所要之顏料用二氧化鈦產物內而無需過度複雜之習知下游製程或無損於顏料品質的材料，例如(非限制)，通常由此方法所移除之沖刷介質(諸如氧化鋁或沙)或者直至顏料之整飾可隨產物留存之粒狀或燒結二氧化鈦。

經由使用惰性固體改良熱傳遞且從而改良氯化鋁固體昇華之效率，及較佳經由提供在昇華氣體下為使氯化鋁與惰性固體床適當流化所需要之氣體流率，可使產生相同流率之氯化鋁氣體的昇華器大大小於且資金密集度大大低於習知氯化鋁產生器或比利時專利第633119號之昇華器，且可使昇華器中之氯化鋁固體快速汽化並自昇華器中移除昇華氣體，以使得若必需快速使昇華器停工，則昇華器中留有(若有任何氯化鋁而言，亦)極少氯化鋁存貨會導致困難。

【實施方式】

本發明之製造顏料用二氧化鈦之方法之一較佳實施例作為製造金紅石二氧化鈦顏料(諸如常用於紙、塑膠及各種類型之塗層中之二氧化鈦顏料)之氯化物法之部分包括在氯化鋁氣體存在下、在氣相中氧化四氯化鈦以產生粗二氧化鈦產物，此產物在其晶格中併有氧化鋁(所謂的"燒入型氧化鋁")。用於製造金紅石二氧化鈦顏料之氯化物法在本文中無需詳述，因為此通用方法已熟知並描述於諸多參考文獻中，且該方法中所涉及之氯化、氧化及整飾操作之細節不因本發明而受到影響。氧化步驟中氧化鋁之併入如上所述亦熟知，本發明之貢獻在於為使氯化鋁氣體在氧化器

中與四氯化鈦氣體一起被氧化而供應氯化鋁氣體之方式。亦即，在本發明中，氯化鋁氣體以如下方式供應：使氯化鋁固體昇華且接著將昇華步驟之氯化鋁氣體與四氯化鈦氣體組合，此組合較佳臨氧化器之前才發生且更佳盡可能在靠近四氯化鈦氣體進入氧化器之進入點處發生(考量到設備限制、阻塞及類似方面)，從而又使氯化鋁與四氯化鈦氣體之腐蝕性混合物盡可能少地接觸加工設備。

在此情況下，氯化鋁固體通常購得，而非如製造鋁金屬之製法經由含鋁礦石之碳化-氯化及氯化鋁固體之最終凝結來產生。一般購買氯化鋁固體總體上證明更經濟，然而決不排除該等固體可就地產生並大量儲存以在需要時使用。

在任何情況下，氯化鋁固體係在容器中與一或多種惰性導熱固體組合，且一或多種惰性氣體係以在氯化鋁昇華氣體之流動下至少足以使所組合之氯化鋁固體與惰性導熱固體維持流化狀況之流率供應至容器中。經由加熱容器及/或經由加熱惰性氣體來供熱以便促使流化床中之氯化鋁固體昇華，且為此目的之熱傳遞至氯化鋁固體至少部分地係藉助於具有氯化鋁固體之流化床中所使用之惰性、較佳高度導熱性固體來促進並完成。為避免與使用氯化鋁產生器(其中所有或大體上所有的上述四氯化鈦氣體已通過產生器)相關之資金問題(諸如Hartmann等人所述)，較佳地，在本發明之昇華器中，惰性氣體流率不應大幅超過為保持惰性固體與氯化鋁固體流化所需之最小流率，較佳為在氯化

鋁昇華氣體之流動下不超過為達成經組合之熱惰性固體與熱氯化鋁固體流化所需之流率之200%。

適當的惰性氣體可為例如氮氣或二氧化碳，當然，在正常操作過程中，兩者皆可發現於氧化器之氣體產物氣流中。與涉及大流率之四氯化鈦氣體之已知氯化鋁產生器相比，本發明之昇華器所需之惰性氣體流率僅可為氧化器總流率之1至2體積%；因此，考量資金與空間原因，同樣製備氯化鋁氣體，本發明之昇華器的尺寸可有利地大大小於習知氯化鋁產生器。此外，與氯化鋁昇華氣體和四氯化鈦氣體之混合相關之腐蝕問題可最小化，因為該等氣體係臨氧化器之前才加以組合。

惰性導熱固體之存在有助於熱量自熱器壁及/或自供至容器之熱惰性氣體傳遞熱至待昇華之氯化鋁固體。在應用中除具有惰性及導熱性之外，惰性固體選用以下類型之材料亦較佳：可載入氧化器內及所要之顏料用二氧化鈦產物內而無需過度複雜之習知下游製程或無損於顏料品質的材料，例如(非限制)，通常自此製程中所移除之沖刷介質(諸如氧化鋁或沙)或者經由顏料之整飾可隨產物留存之粒狀或燒結二氧化鈦材料；同時較佳具有至少約等於矽砂之熱導率之熱導率(在333開氏度(degree Kelvin)下介於5.2與6.9 瓦特/公尺-開氏度之間之熱導率(在600華氏度(degree Fahrenheit)下介於3與4 btu/hr-ft-deg F之間))。適當的惰性固體描述於例如頒予Yuill等人之美國專利第6,419,893號、頒予Flynn等人之美國專利申請公開案第2005/0249651號、

頒予 Brownbridge 等人之美國專利第 5,544,817 號、頒予 Zhao 等人之美國專利第 6,036,999 號及頒予 Krause 等人之美國專利申請公開案第 2004/0187392 號及第 2004/0239012 號中。

儘管本文中所述並主張之新穎氯化鋁昇華器尤其適用於提供待與四氯化鈦氣體組合之氯化鋁氣體以便隨後在氯化物 TiO_2 製程之氧化器中氧化，熟習此項技術者亦瞭解該昇華器可用於其中通常已知並實施氯化鋁固體之昇華之其他背景中（例如，在上述頒予 Wyndham 之美國專利第 4,514,373 號或比利時專利第 633119 號參照案之鋁製法中），但該昇華器此外可用於氯化物法或硫酸鹽法中（用於產生顏料用二氧化鈦）以便為粗的氯化物法或硫酸鹽法顏料用二氧化鈦提供氧化鋁後處理。

十、申請專利範圍：

1. 一種製造顏料用二氧化鈦的方法，其係在氯化鋁存在下、經由四氯化鈦之氧化反應來製造，其包含如下步驟：
將惰性固體及氯化鋁固體置於昇華器中；
將一或多種惰性氣體供應至該昇華器中；
使氯化鋁固體昇華以形成氯化鋁氣體；
其中將該一或多種惰性氣體，以在其與氯化鋁昇華氣體之組合流量足以使該等惰性固體與氯化鋁固體保持流化狀態之流率，供應至該昇華器中；在該組合之氣體臨導入氧化反應器之前，將來自該昇華步驟之氯化鋁氣體與四氯化鈦氣體組合；及
將該等經組合之氯化鋁與四氯化鈦氣體氧化。
2. 如請求項1之方法，其中一或多種供應至該昇華器之惰性氣體之該流率超出為達成該等經組合之熱惰性固體與氯化鋁固體之流化作用所需之經昇華氯化鋁氣體之流量至多200%。
3. 如請求項1之方法，其中該等熱惰性固體包括粒狀二氧化鈦固體。
4. 如請求項1之方法，其中該等熱惰性固體包括用於移除該氧化器之內表面之固體沈積物的沖刷介質。
5. 如請求項4之方法，其中該等熱惰性固體包括氧化鋁、矽酸鋁、矽砂或經煅燒或燒結之二氧化鈦沖刷介質。
6. 一種使氯化鋁固體昇華之方法，其包含：將待昇華之氣

化鋁固體在一容器中與惰性導熱固體組合；

使該氯化鋁固體昇華，其係藉由對該容器、該等惰性導熱固體及該一或多種惰性氣體中之一或多者施加足夠的熱量以促使該容器中之氯化鋁固體昇華；及

將一或多種惰性氣體，以當其與氯化鋁昇華氣體之流量組合下足以使該等經組合之氯化鋁與惰性導熱固體保持流化狀態之流率，供應至該容器中。

7. 如請求項6之方法，其中使用具有至少與矽砂之熱導率大約相等之熱導率的惰性固體。
8. 如請求項6之方法，其中該等惰性導熱固體包括氧化鋁、矽砂、矽酸鋁以及經煅燒且經燒結之二氧化鈦中之一或多者。
9. 如請求項6之方法，其中在氯化鋁氣體之昇華反應後，進一步包含調整該一或多種惰性氣體之流率，至促使氯化鋁氣體與一或多種惰性氣體之組合流量可使在該昇華器中之惰性固體及氯化鋁固體保持流化狀態之流率。