

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4237809号
(P4237809)

(45) 発行日 平成21年3月11日(2009.3.11)

(24) 登録日 平成20年12月26日(2008.12.26)

(51) Int.Cl.		F I		
C 2 2 B	34/12	(2006.01)	C 2 2 B	34/12 1 0 2
C 2 2 B	5/04	(2006.01)	C 2 2 B	5/04

請求項の数 12 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2007-537064 (P2007-537064)	(73) 特許権者	305039998
(86) (22) 出願日	平成17年10月14日 (2005.10.14)		コモンウェルス サイエンティフィック
(65) 公表番号	特表2008-517155 (P2008-517155A)		アンド インダストリアル リサーチ
(43) 公表日	平成20年5月22日 (2008.5.22)		オーガニゼーション
(86) 国際出願番号	PCT/AU2005/001554		オーストラリア国 2602 オーストラ
(87) 国際公開番号	W02006/042360		リアン キャピタル テリトリー キャン
(87) 国際公開日	平成18年4月27日 (2006.4.27)		プベル ライムストーン アヴェニュー
審査請求日	平成20年10月8日 (2008.10.8)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	2004906084		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成16年10月20日 (2004.10.20)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	オーストラリア (AU)		弁理士 石田 敬
早期審査対象出願		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低温工業プロセス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

四塩化チタンとマグネシウムとを、流動床を含む反応器内で反応させることによりチタンを製造する方法であって、該反応器内の温度が、マグネシウムの融点を上回り、そして塩化マグネシウムの融点を下回り、該反応により、チタンを含む粒子が形成され、また該粒子が反応器から取り出され、そして該チタンを回収するために処理される、チタンを製造する方法。

【請求項 2】

該反応器内の温度が650 ~ 710 である、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

該流動床が、チタンから、又は塩化マグネシウムから形成された種粒子、或いは、チタン種粒子と塩化マグネシウム種粒子との混合物を含む、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

貯蔵リザーバからの四塩化物を予熱することにより、該反応器内に四塩化チタンが蒸気の形態で供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

マグネシウムが、固形物として該反応器内に供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

粒子状マグネシウムが該反応器に供給される、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

10

20

マグネシウムが該反応器に熔融液体として供給される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

未反応熔融マグネシウムが該反応器から排出され、そして四塩化チタンとの反応のために、該反応器に戻される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 9】

少なくとも初めは、該流動床は塩化マグネシウム種粒子から形成されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 10】

該方法が、該流動床に新鮮な種粒子を提供する必要なしに連続的に行うことができるようなセルフ・シーディング式である、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 11】

チタンを含む粒子の実効的な空気力学的直径及び流動床内部の流動化条件に基づいて、該チタンを含む粒子が自己調節過程を介して好適なサイズに達したら、該粒子が該流動床から取り出される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 12】

チタンを含む直径 500 μm 以上の粒子が、該反応器から取り出され、そしてチタンを回収するように処理される、請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、マグネシウムを用いて還元すること(すなわちマグネシウム熱還元)により、四塩化チタンからチタン金属の製造に関する。

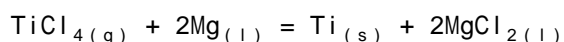
【背景技術】

【0002】

クロル(Kroll)法(米国特許第2,205,854号)は、塩化チタンのマグネシウム還元によってチタンを製造するために世界中で用いられている。この反応は、鋼製反応器内で行われる。鋼製反応器内では、熔融マグネシウムと気体状塩化チタンとが接触させられ、チタンは「スポンジ」の形態で製造される。この方法は約50年間にわたって採用されているが、関与する反応メカニズム及びスポンジ形成に対しては明確な理解がない。反応は、下記等式によって表されると考えられる。

30

【0003】



このように、反応器内の条件下において、塩化マグネシウム副産物が液体として生成され、そしてこのことは塩化マグネシウム副産物が反応器から定期的に取り出されるのを可能にする。

【0004】

残念ながら、クロル法は、反応器からの鉄によってスポンジが汚染されるため、強度が低くチタン収率も低いバッチ法である。スポンジは形成されるにつれて、鉄に付着する。さらに、塩化マグネシウム生成物及び未反応マグネシウムは、チタン・スポンジ内に形成された隙間に残る傾向があり、これらは、続いて減圧蒸留によって除去されなければならない。これもバッチ作業である。汚染の観点から、許容可能な品質を有するチタンを製造するために、スポンジは1つ又は2つ以上の真空アーク溶解工程を介して精錬されなければならない。チタンが粉末形態で必要な場合には、更に付加的な処理工程も必要になる。

40

【0005】

さらに、この方法は(廃棄物の流れ及びバッチ閉じ込め物質の損失の理由から)、特に環境に配慮しているとは言えず、この方法は多くの手作業を必要とする傾向があるので、労働衛生及び安全性の問題が生じるおそれもある。

【0006】

これらの欠点によって、別のチタン連続製造法を開発しようという取り組みが為されている。種々異なる化学経路が追跡されており、これらの化学経路は、副産物として生成す

50

る塩化マグネシウムの物理的状态に従って、「湿式」又は「乾式」とおおざっぱに分類することができる。

【0007】

「湿式」法に関しては、チタン微粒子を製造するために四塩化チタンを溶融マグネシウム内に噴射する、クロール法の連続バージョンに焦点を当てているいくつかの研究がある。このようなアプローチが、Deura他(1998 Met and Matrls. Trans. 29B 第1167-1173頁)によって記載されている。この方法では、溶融マグネシウム金属層で覆われた塩化マグネシウムの溶融浴内に気体状四塩化チタンを噴射することにより、チタン粒子を製造する。四塩化チタンは、塩化マグネシウム層を通して発泡するのに伴って、2つの液体層間の界面でマグネシウムと反応する。実験室規模のシステムからの結果が報告されている。しかし、この方法は商業的に実施されるとは思われない。これはおそらく、この方法に伴う作業上の問題に起因する。

10

【0008】

別の「湿式」アプローチでは、四塩化チタン蒸気を含有するチャンバ内に、溶融マグネシウム液滴を噴霧する(例えばKametani他、米国特許第5,032,176号明細書参照)。この方法において、チャンバは約800 で維持され、その基底部には溜めとして、溶融塩化マグネシウムのリザーバが設けられている。反応生成物(チタン粒子及び溶融塩化マグネシウム)は、溶融塩化マグネシウム溜め内に落下する。一方は高塩化マグネシウム濃度の(上側)流れであり、他方は高チタン濃度の(塩化マグネシウムを含有する)流れである。この溜めから2つの流れが持続的に引き出される。後者は、相対的に高密度のチタン粒子の沈澱の結果として形成される。上述の他のアプローチと共通して、塩化マグネシウム相は、反応工程から液体として除去される。

20

【0009】

「乾式」法において、副産物である塩化マグネシウムを気体状で維持するための意図的な工程が採用される。米国特許第4,877,445号(Okudaira他)は、マグネシウム蒸気と四塩化チタン蒸気とを流動床内部で接触させることにより、チタン粉末を単一の工程で製造することを教示している。(アルゴンで流動化された)流動床を、高温(>1,100)及び低い絶対圧力(50 Torr)で操作することにより、反応の結果として存在し得る唯一の凝縮種がチタン金属であるようになっている。副産物である塩化マグネシウム相は、上記条件下で蒸気として存在し、そして床を流動化するために使用された不活性ガスとともに流動床から持ち去られる。流動床はプロセスを連続的に受け入れることに寄与する一方、温度が上昇すると、反応器内に形成された微粉化チタン粉末を焼結させ、これにより流動床を動かなくする傾向がある。このような低い圧力における反応器の連続的な運転に伴う実際的な問題も存在する。これらの問題の結果として、この方法の商業的实施は受け入れがたい。

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記提案に共通するのは、チタンの形成、及び副産物である塩化マグネシウムのチタンからの分離が単一の工程において行われることである。このために重要なのは、チタン及び塩化マグネシウムが異なる相として形成されることである。しかしながら、塩化マグネシウムが液体として分離されるか、又は気体として分離されるかに関係なく、単一工程処理における条件は用いる分離経路によってかなりの程度まで決定される。その結果、チタン生産性を犠牲にすることになり得る。

40

【0011】

この欠点に対して、本発明は、前記従来の方法に伴う欠点を被らない別のチタン製造方法を提供しようとする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、四塩化チタンとマグネシウムとを、流動床を含む反応器内で反応させること

50

によりチタンを製造する方法であって、該反応器内の温度が、マグネシウムの融点を上回り、そして塩化マグネシウムの融点を下回り、該反応により、チタンを含む粒子が形成され、また該粒子が反応器から取り出され、そして該チタンを回収するために処理される、チタンを製造する方法を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

前記から明らかなように、本発明の方法は、別々の2つの工程を行なう。第1工程において、マグネシウムと四塩化チタンとの反応により、チタンを含む粒子が形成される。常に、形成される粒子は実際には、チタンと塩化マグネシウムとを含む複合粒子であり、そして本発明はこれらの複合粒子に関して、以下でより詳しく説明する。続いて、そして別個の工程において、粒子は、チタン成分を回収するために処理される。この処理は、粒子が反応器から取り出された後に行われる。2段階プロセスによってチタンを製造することにおいて、本発明は、チタンを形成してこれを塩化マグネシウム副産物から分離することを単一工程で行うのを目標としている公知技術から、基本的に離脱している。

10

【0014】

本発明の中心を成すのは、プロセス実行中の反応器内の温度である。すなわち、本発明の要件は、反応器内の温度がマグネシウムの融点を上回るが、しかし塩化マグネシウムの融点を下回ることである。本発明によれば、このように低い処理温度で四塩化チタンからチタンへ変換させると、予期できないほど高い収率及び好適に高い速度でチタンを製造できることが判った。従来の考えでは、これは可能ではないと予測されたかもしれない。

20

【0016】

本発明との関連において、流動床の温度に言及する際には、この温度は流動床の平均又はバルク温度を意味する。マグネシウムと四塩化チタンとの発熱反応が局所化することにより、流動床内部で、「ホットスポット(高温部)」が局所化することがある。しかし、本発明の目的上、このような「ホットスポット」で観察された温度は、流動床温度を表すものとして採用されるべきではない。

【0017】

流動床内部の局所的な「ホットスポット」を無視すると、温度に関する本発明の方法の処理要件は、流動床内でマグネシウム反応物質が熔融液体として存在し、そして副産物として生成された塩化マグネシウムが固体として存在するようになることを意味する。この要件を考えると、流動床の温度は650 から712 未満となる。通常、流動床温度は650 ~710 である。作業温度は、以下でより詳しく説明するように、種々様々な他のファクターに基づいて選択されることになる。

30

【0018】

本発明の1実施態様の場合、製造されるチタンと合金化したい元素を反応器内に導入することが可能である。この場合、反応器内の温度は、合金化元素を液状にするのに適するように高くなければならない。明らかに、合金化元素は、マグネシウムが四塩化チタンと優先的に反応して、これにより、合金化元素に関与するいかなる化学反応も回避するように選択される。合金化元素は通常、金属、例えばアルミニウムである。ただし流動床内の温度が、塩化マグネシウムの融点未満であり続けることが必要である。

40

【0019】

マグネシウムとの反応により還元するためのハロゲン化物として、合金化元素を導入することも可能である。この場合、合金ハロゲン化物は蒸発させられ、そして四塩化チタンとの組み合わせで、反応器内に導入される。この技術は、例えばアルミニウム及びバナジウムを導入するために用いることができる。

【0020】

便宜上、本発明を、チタンの製造に関して、すなわち合金化元素なしの場合について説明する。

【0021】

所要処理温度においてチタンが固体として製造されることは、おそらく言うまでもない

50

。チタンの融点(1670)を十分に下回る温度で、特に粒子が極めて微細である場合に、チタン粒子が焼結することがあり得る。しかし本発明の方法において採用される処理温度では、たとえ微粒子状チタンが流動床内に存在しても、焼結が発生することはまずない。

【0022】

流動床の温度は、流動床内部の多数の場所で観察される温度を平均することにより見極めることができる。この場合、温度測定に対する「ホットスポット」の影響を最小限に抑えるために、多数の場所で流動床温度を測定することが望ましい。好ましい別の実施態様として、床を流動化するために使用される不活性ガスの出口温度を、流動床温度を表すものとして採用することもできる。用いられる方法とは無関係に、温度測定は典型的には、従来の装置、例えば熱電対を伴うことになる。

10

【0023】

本発明の方法の意図された処理温度で、そして流動床内の条件(流動床を形成する粒子の攪拌度を含む)下で、流動床を形成する種粒子が焼結しないことが重要である。このことは、本発明のプロセスにおいて、特に開始時に使用するための種粒子の選択と密接にかかわり合う。原理上は、種粒子は、熔融マグネシウムと四塩化チタン蒸気との反応のための反応部位として作用することができるものであれば、いかなる材料から形成されてもよい。しかしながら典型的には、種粒子は、チタン又は塩化マグネシウムから形成されることになる。これら2つの混合物を使用することができる。種粒子の初期粒子サイズは、処理のスケール及び生成物粒子の所望の粒子サイズに応じて変化する。一般に、初期粒子サイズは10 μm ~ 2 mmであり、望ましくは250 ~ 500 μm である。

20

【0024】

本発明のプロセスの開始時には、種粒子が好適な反応器内に装入され、そして不活性ガス、例えばアルゴンの噴射(通常は下方から)によって流動化される。流動床内に種粒子を導入する前に、不活性ガスを加熱することにより、流動床温度を所望の処理温度まで上昇させる。上述のように、反応器を出る不活性ガスの温度は、流動床温度を表すものと見なすことができる。流動床内に噴射される不活性ガス流の温度、反応器壁を横切る熱流量、反応物質供給速度、反応物質供給温度(ひいては相)を含む、単独又は組み合わせで操作される数多くのパラメータを、用途に対して特異的なファクター、例えば反応器の構造及びスケールに応じた好ましい方策とともに用いることにより、流動床温度を制御することができる。不活性ガスが流動床内に噴射される速度を変化させることにより、種粒子が攪拌される形態、及び攪拌の程度を操作することができる。種粒子、及び場合によっては粒子サイズを好適に選択することにより、流動床内部の粒子の焼結は問題とはならない。この場合、不活性ガスが種粒子の流動床内に供給される速度は、比較的低くてよい。それは、焼結を最小限に抑えるために強力な攪拌を施すか、又は、高温乾式法において実施されるような反応器内の分圧の操作により、 MgCl_2 相の蒸発を推進することは必要でないからである。

30

【0025】

種粒子が所定の温度にされたならば、反応物質を流動床内に導入することができる。四塩化チタンは通常、貯蔵リザーバからの四塩化チタンを予熱することにより、蒸気の形態で、反応器内に供給される。マグネシウムは、供給技術に応じて固体、熔融液体、又は気体として反応器内に供給することができる。通常の場合、マグネシウムは、固体又は熔融液体として反応器内に供給される。熔融マグネシウムを管を通して反応器内にポンプで供給することは困難又は非現実的であることがあり、より実際的には、粒子状マグネシウムが好都合である。それというのも、この形態においてマグネシウムは自由流動性であるからである。従って、反応器に供給されるマグネシウムとして、粒子状マグネシウムを使用することが好ましい場合がある。指針としては、一般にはマグネシウムの粒子サイズは、40 ~ 500 μm である。

40

【0026】

言うまでもなく、いかなる未反応熔融マグネシウムも反応器から捕集し、そして四塩化チタンとの混合のために、反応器に戻す(再循環)することができる。このことは経済上且

50

つプロセス上重要である。実際には、未反応マグネシウムは、微細な煙霧(ヒューム)として反応器から取り出すことができる。この場合、未反応マグネシウムは、反応器と連携する排気システム内で捕集することができる。或いは、又は加えて、未反応マグネシウムを、凝集マグネシウム球体として反応器底部から回収することができる。これらの凝集球体は、存在し得る他の粒子種から分離し、そして反応器に再循環することができる。マグネシウム煙霧の回収は問題をはらむおそれがあるから、後者のアプローチが好ましいと考えられる。実際には、本発明の方法は、僅かに過剰のマグネシウムを用いて行われることが多い。従って、未反応マグネシウムの再循環は、本発明の方法の重要な観点である。

【0027】

反応器内への供給時には、溶融マグネシウムは新鮮なものであれ再循環されたものであれ、現場の噴霧器又は同様の分散装置によって、これを分散させることができる。その目的は、溶融マグネシウムを微細分割形態で提供することである。マグネシウムが反応器に供給される形態とは無関係に、反応器内の温度においてマグネシウムは溶融形態で存在する。

【0028】

各反応物質は、互に接触しあって流動床内部で反応するように、反応器内に供給される。1実施態様の場合、四塩化チタンは、床を流動化するのに使用される不活性ガスと一緒に、流動床内に噴射される。これは、1つ又は2つ以上の好適に適合された導管を通して、流動床の下方から行われる。マグネシウムは、反応器の側壁に設けられた1つ又は2つ以上の入口を通して供給することができる。1実施態様の場合、反応器は円筒形であり、そしてマグネシウムは、反応器の側壁に対して接線方向である1つ又は2つ以上の入口を通して供給される。四塩化チタン蒸気が、反応器の側壁に設けられたこのような1つ又は2つ以上の入口を通して、反応器内に供給されることも等しく可能である。

【0029】

流動床内部では、反応物質は互いに接触して相互作用し、種粒子表面に固形チタン及び固形塩化マグネシウムが形成される。反応は発熱反応であるため、反応点において局部加熱が起きる。理論に縛られたくはないが、この反応は関与する粒子の外層内部で行われ、局部加熱はチタンと塩化マグネシウムとを含む複合粒子の形成において重要な役割を演じると考えられる。こうして、マグネシウムと四塩化チタンとの反応が行われると、種粒子の表面にチタンと塩化マグネシウムとが形成される。流動床の温度に応じて、反応熱は、局所的な反応部位における温度を高めて塩化マグネシウムの融点を上回る温度にし、これにより、対応して局所化した塩化マグネシウム溶融を促進することができる。また反応物質は、溶融塩化マグネシウム中に溶けるか又は溶融塩化マグネシウムによって吸収され、そしてこの中で反応すると考えられる。流動床が攪拌されることにより、反応部位であった粒子が流動床の相対的に低温の部分に循環され、その結果、塩化マグネシウムが凝固されることになる。このプロセスは、粒子が流動床内で循環するのに伴って繰り返される。

【0030】

複合粒子は通常、塩化マグネシウムのマトリックス中に埋め込まれたチタン領域を含む。このことは、局所的な塩化マグネシウム溶融および反応物質の溶解/吸収に関与する上記提案したメカニズムと一致する。典型的には複合体は、質量比約1:4でチタン及び塩化マグネシウムを含む。

【0031】

作用すると考えられる反応メカニズムの観点から、流動床を形成する種粒子として塩化マグネシウムを使用することが好ましい。チタン粒子が使用される場合、塩化マグネシウムは、チタン粒子の表面上に堆積されて初めて、マグネシウムと四塩化チタンとの反応のためのピヒクルとして関与することが可能になる。言うまでもなく、塩化マグネシウムの使用は、その吸湿性に起因して潜在的な取り扱い上の問題をはらむ。

【0032】

有利な点として、マグネシウムと四塩化チタンとの反応の結果として形成された粒子は、事実上球形となる傾向がある。そのため、粒子は自由に流動できるので取り扱い易さの

10

20

30

40

50

点で有益である。

【0033】

流動床の温度は、還元反応による発熱がその温度(極めて局所的な領域内ではあるが)を、塩化マグネシウムの融点以上の温度に上昇させるという結果を有するように設定することが好ましい。実際には、現実の反応器設定(反応物質の供給速度及び化学量論的量、反応器の構造、種粒子及び不活性ガス供給量を含む)について、反応の結果として生成された粒子をサンプリングして分析することにより、上記観点で最適な流動床温度を求めることが可能である。粒子が上記の複合体特性を示すのであれば、流動床温度が適切に設定されていると想定することができる。複合体構造が観察されなければ、反応器設定値を所望の通りに操作して、反応の結果として形成されるチタン及び塩化マグネシウムについて所望の形態を達成することができる。上記のように、床を流動化するために使用される不活性ガスの温度を変化させることにより、流動床温度を操作することが極めて容易である。

10

【0034】

流動床の特性(温度及び攪拌度を含む)及び/又は反応物質の供給速度は、温度の「暴走」が回避されるように設定されていることも重要である。その理由は、流動床のバルク温度が塩化マグネシウムの融点を上回る温度に上昇すると、焼結が始まるからである。流動床温度を監視して、それに応じて変化させるべきである。本発明の好ましい観点において、このプロセスは、流動床温度を能動的に調節する必要なしに、連続的に且つ定常状態条件下で進めることができる。この実施態様の場合、反応熱は効果的に吸収され(少なくとも塩化マグネシウムの局所的な溶融に伴う融解潜熱によって)、そして流動床のバルク全体にわたって分配される。この場合、マグネシウムと四塩化チタンとの反応によって放出される熱エネルギーのためのヒートシンクとして作用する流動床の能力は、反応物質の供給に基づいて流動床内部で進行中の反応によって実際に放出される熱エネルギーに対してバランスを保たれる。典型的には、本発明の方法は、還元反応を反映する等式に基づく反応物質の化学量論比又はこれに近い比で行われる。この場合、マグネシウムを流動床内に固体(粉末)として供給することが有利である場合もある。それは、マグネシウムの溶融時に何らかの熱エネルギーが消費されるからである。こうして、固体マグネシウムを導入すると、固体マグネシウムは、還元反応によって発生する熱エネルギーのためのヒートシンクとして作用し得る。

20

【0035】

本発明の方法では、反応物質の供給と好適なサイズを有する粒子の取り出しとによって連続的に行われることを意図している。有利な点として、新鮮な種粒子を供給する必要なしに本発明の方法を実施することが可能であることが判っている。その理由は、流動床内部でチタンと塩化マグネシウムとが固体として形成されるため、この方法がセルフ・シーディング式であり得るからである。実際には、流動床内部で粒子間の衝突が断片化を引き起こし、結果として生じた断片は、引き続いて行われる反応のための種粒子として作用する。この場合留意すべきなのは、新たに形成された小さな種粒子が、粒子表面におけるマグネシウムと四塩化チタンとの反応に起因して適切に粗大化されるまで、流動床内に保持されるように、粒子をその実効的な空気力学的直径(サイズ、密度、形状)の分類に基づいて流動床から取り出すことである。

30

40

【0036】

粒子は好適なサイズに達すると、流動床から取り出すことができる。ここでは、粒子の実効空気力学的直径及び流動床内部の流動化条件に基づいて、自己調節過程を介して、粗大化した粒子を反応器から取り出すことができる。本発明の1実施態様の場合、流動床内への不活性ガスの供給速度を操作して、好適なサイズの粒子を取り出せるようにすることができる。この実施態様の場合、流動床内へのガス流量が低減されるにつれて、粒子がガス供給導管に入るのを防止するガス流の能力が減退して行き、ある時点で、粒子が引力下で導管から落下するようになる。このようにガス流量を変化させることにより、粒子が重量に応じて分離されるのが可能になり、より重い粒子が、より軽い粒子よりも優先的に取り出される。この実施態様の場合、導管を通した供給されるガスは、主として、床の流動

50

化のためというよりもむしろ粒子分離を目的として用いられる。従って反応器はまた、粒子床を流動化させる目的で、1つ以上の更なる不活性ガス供給導管を備えることになる。1実施態様の場合、不活性ガスは、同軸ノズルを通して流動床内に供給され、中心の導管が粒子分離を目的として使用される。

【0037】

好適なサイズの粒子、典型的には直径500 μm 以上の粒子が流動床から取り出された後、チタンを回収するためにこれらの粒子が処理される。流動床から粒子を移し、そして引き続いて行われるこの処理を施している間、粒子を不活性雰囲気下で維持することにより、チタンの酸化を防止することが重要である。複合粒子中に存在するチタンは、塩化マグネシウム・マトリックスが存在するため、酸化されにくくはあるものの、酸化を防止するための条件がなおも採用されるべきである。上記のように、プロセス中に形成された複合粒子は球形となる傾向があり、このことは引き続いて行われる処理工程中の粒子の流れの点で有利であり得る。

10

【0038】

チタンの回収は、従来の方法、例えば減圧蒸留又は溶剤浸出(塩化マグネシウムのための溶剤を使用)によって達成することができる。溶剤は液体又は気体であってよい。塩化マグネシウムを処理してマグネシウムを再生させる(電気分解による)場合は、チタンから除去された塩化マグネシウムは、無水のままであるべきである。この場合、減圧蒸留(引き続いて行われる塩化マグネシウムの凝縮を伴う)、又は非水性溶剤の使用が採用されるべきである。本発明の方法によって生成された複合粒子には、従来の分離方法を極めて施しやすいたことが判った。生成されたチタンは、高い純度を有し、そして引き続き行われる処理及び使用にすぐに役立つ形態を成すことも判っている。

20

【0039】

各工程が単一の所期結果を有する2段階プロセスとして、最適な結果を得るために各工程を構成して操作することが可能である。このことは単一工程プロセスを用いた場合には可能でないことがある。2段階プロセスの操作は、工場設備のレイアウト及び構造が単純化されることを意味することもある。本発明の方法が比較的低い温度で行われるという事実はまた、工場設備構造の材料に関してより高い自由度を提供する。このことはまた、おそらくコスト上の恩恵をもたらす。

【0040】

本発明の方法は、任意の好適な構造を有する工場設備内で行うことができる。当業者であれば、上記所与の個々の処理工程において必要とされるレイアウトの種類は明らかである。当業者であれば、本明細書中に記載された初期処理温度などに基づいて、工場設備構造に適した材料も明らかである。

30

【0041】

下記の非限定的な実施例を参照しながら、本発明を以下に説明する。

【0042】

〔実施例1〕

内径200 mm及びアスペクト比4の、円錐基底部を備えたステンレス鋼製の円筒形反応容器を、高純度アルゴンでパージし、次いで外部から680 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱した。通常流動床と連携する上面から50 mm上方の制御点で測定された予熱ガス温度が655 $^{\circ}\text{C}$ に達したときに、このシステムに、500~1000 μm のチタン・スポンジ粒子60グラムを装入した。制御点温度が655 $^{\circ}\text{C}$ に回復したときに、2つの反応物質供給を行った。

40

【0043】

温度約500 $^{\circ}\text{C}$ の蒸気として1時間当たり160ミリリットルの速度で、四塩化チタンを供給した。本実施例の場合、還元剤相はマグネシウム金属であり、微粉化粉末(44~500 μm)として1時間当たり71グラムの速度で供給した。微粉化粉末は、約500 $^{\circ}\text{C}$ の温度で反応器に入る低容積アルゴンガス・キャリア流中で搬送した。両反応物質入口は、流動化ゾーンの基底部に配置した。

【0044】

50

流動床への添加に伴い、流動床を去るガスの温度は約22 だけ高まった。これは、反応の発熱特性と一致した。反応器は、 $MgCl_2$ の融点に近いにもかかわらず、流動化されたままの流動床で作業するのが容易であった。このことは、焼結のない作業が可能であることを示す。この試験は、自由に流動する小さな黒い球体(0.1~1 mm直径)を生成した。これらの球体は、空気中の湿分との接触時に「軟化」した。このことは球体が無水塩化マグネシウム(高吸湿性)を含有するのを裏付けた。

【0045】

反応器に提供される反応物質の速度を、試験期間全体を通して2倍超だけ意図的に増大させ、そして未反応 $TiCl_4$ は排気スクラバー内で検出されなかった。これは別の予期せぬ結果であった。従来の考えに基づく予想によれば、 $TiCl_4$ からTiへの変換は低温では少ないはずだったからである。

10

【0046】

ガス流量を一定とした場合、流量が多ければ、流動床温度は塩化マグネシウムの融点(712)よりもかなり高くなることも予想されたはずである。実際には、バルク流動床温度を表す制御温度は、700 未満のままであった。この驚くべき結果は、反応から放出された余分のエネルギーが、粒子表面上の $MgCl_2$ のうちのいくらかが固体から液体へ変換する際に流動床によって吸収されるメカニズム(融解潜熱)に起因することが、後で判った。従ってこのプロセスは、流動床温度に関しては幅広い範囲で自己制限式であるため、見掛け上は狭い所要帯域(650~712)内に流動床を維持する能力が著しく高められる。表面 $MgCl_2$ のいくらかが液体へ変換されることは、流動床がセルフ・シーディングするメカニズムであると考えられ、この作用によって液状 $MgCl_2$ の液滴が粒子から機械的に跳ね飛ばされ、新しい反応と堆積の場所が提供される。

20

【0047】

この試験から得られた複合粒子を不活性ガス雰囲気下で加熱することにより、多孔質チタン金属構造を生成した。これらの構造は、前駆体である複合粒子の形状及びサイズを引き継いでいた。最初に予想した通り、加熱工程により、チタン粒子をあとに残したまま $MgCl_2$ が揮発した。

【0048】

〔実施例2〕

実施例1の結果を同じ反応器システム内で検証して定量化した。ただし本実施例では、無水塩化マグネシウム粒子でシーディングすることによりプロセスを行った。粒子サイズ325メッシュの分析等級塩化マグネシウム粉末50 gをアルゴン下で反応器に移した。反応器は予めアルゴンでパージし、680 まで予熱しておいた。強力な流動化を達成するために、1分当たり50.5標準リットルの速度で、高純度アルゴンを通した。流動床上面から50 mm上方で測定して、制御点温度が655 に回復したときに、2つの反応物質供給を行った。約500 の温度の蒸気として、1時間当たり518グラムの速度で、四塩化チタンを供給した。本実施例の場合、還元剤相はマグネシウム金属であり、微粉化粉末(44~500 μm)として1時間当たり60グラムの速度で、低容積アルゴンガス・キャリアを介して供給した。

30

【0049】

この試験中に観察された温度上昇は、約10 であった。この温度上昇もやはり、顕熱変化だけで説明することができる温度上昇よりも低く、そしてマグネシウム金属の融点と塩化マグネシウムの融点との間に制御点を維持するのに十分であった。試験は約132分間にわたって続き、そして647 gの固形生成物を45~850 μm の範囲内の球体の形態で産出した。比較的低い温度でほとんど化学量論的な反応物質比率であるにもかかわらず、排ガス・スクラバー内では未反応 $TiCl_4$ は捕捉されなかった。物質収支が期待値の0.5 %以内に近いことにより、高い変換率が確認された。

40

【0050】

環境制御型走査電子顕微鏡(ESEM)分析によって、反応工程から得られた生成物が、連続的な塩化マグネシウム相内に不連続的なチタン粒子が存在することが確認された(図1a及び1b)。生成物の組成は、79.8質量%の $MgCl_2$ 及び20.1質量%のチタンであり、これは反応化

50

学量論から予測される値に近い。チタン金属を回収するために、続いて生成物をアルゴン雰囲気下で1200℃まで加熱することにより、 $MgCl_2$ 相を選択的に除去した。個々のチタン粒子は微細ではあるものの、このアプローチにより、粒子は運動可能な $MgCl_2$ 相によって外側蒸発前面に運ばれ、この場所で、他のチタン粒子と接触し、焼結メカニズムを介して合体することができる。結果として生じた堆積物は、出発 $MgCl_2/Ti$ 複合粒子とほぼ同じ直径の、ほぼ連続的なチタン金属シェルを有する中空球体の形態を有する。このような粒子のESEM像を図2に示す。

【0051】

熱処理後に残された質量は、元の20.0%であった。これは、チタンだけの残留物に対応する期待値に近い。続いて湿式化学分析によって、シェルがほとんど純粋なチタンであることを確認した。

10

【0052】

本明細書、及び添付の特許請求の範囲全体を通して、文脈から別の意味とならない限り、「含む」という言葉、及びこれの変化形は言うまでもなく、言及した整数又は工程又は整数群又は工程群を包含することを示唆するが、しかし他の整数又は工程又は整数群又は工程群を排除することを示唆するものではない。

【0053】

本明細書において従来技術に言及する場合、このような言及は、この従来技術がオーストラリア国における周知の一般知識の一部を形成することを承認又は何らかの形で示唆するものではなく、またそのようなものとして見なされるべきでもない。

20

【図面の簡単な説明】

【0054】

(原文に記載なし)

【図1】

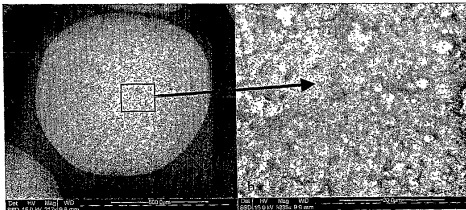


図1a/b：低温反応生成物のESEM像
a)単独の粒子の像、b)連続的な $MgCl_2$ 相(暗い相)内に埋め込まれた不連続的なチタン粒子(明るい部分)を示す

【図2】

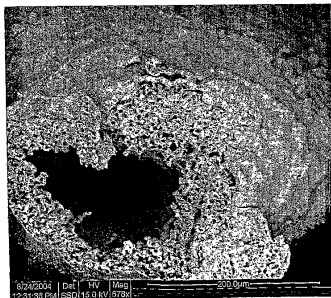


図2： $MgCl_2/Ti$ 複合粒子の熱処理から得られた中空チタン球体のESEM像

フロントページの続き

(74)代理人 100113918

弁理士 亀松 宏

(72)発明者 ウェルウッド, グラント アシュリー

オーストラリア国, ビクトリア 3757, フェーザント クリーク, マークス ロード 32

(72)発明者 ドブリン, クリスティアン

オーストラリア国, ビクトリア 3129, ボックス ヒル ノース, ウルストラ ストリート 3

審査官 河口 展明

(56)参考文献 特公昭31-007808(JP, B2)

特公昭46-019761(JP, B2)

特表平10-502418(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C22B 1/00-61/00