

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97124952

※申請日期：97年07月02日

※IPC分類：C01F 7/02, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 製備金屬氧化物顆粒的方法

(英) Process for preparing metal oxide granules

C04B 35/62, (2006.01)

B01J 7/22, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 武夫剛 偉伯 2. 尤瑞奇 賀茲

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓名：(中) 克莉絲汀 舒瑟依斯佛

(英) SCHULZE-ISFORT, CHRISTIAN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓名：(中) 彼昂 布朗

(英) BRAUN, BJOERN

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

3. 姓名：(中) 莫尼卡 奧斯沃

(英) OSWALD, MONIKA

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓名：(中) 凱伊 舒曼契爾

(英) SCHUMACHER, KAI

國籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 瑞夫 霍夫曼
(英) HOFMANN, RALPH
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/07/06 ; 102007031635.8 ☒ 有主張優先權

(英) GERMANY

5.姓 名：(中) 瑞夫 霍夫曼
(英) HOFMANN, RALPH
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/07/06 ; 102007031635.8 ☒ 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明有關製備金屬氧化物顆粒的方法及該等顆粒本身。

【先前技術】

已知有無數個製備金屬氧化物顆粒的方法。適合的起始材料可為由溶膠-凝膠法所製備的金屬氧化物、經由沈積所獲得的金屬氧化物或熱解金屬氧化物。

該製造方法通常包含溼式造粒。在此方法中，經由持續不斷的混合或攪拌由膠質金屬氧化物分散液獲得溶膠及藉由逐步除去水分而由此得到的易碎材料。藉由溼式造粒製備係複雜且昂貴的，尤其是在高度要求該顆粒的低污染時。

附帶地可經由噴乾分散液獲得金屬氧化物。例如，WO-A-03/014021 及 EP-A-1266864 揭示氧化鋁或摻雜氧化鋁的二氧化矽的顆粒，該等顆粒具有 10 至 150 μm 之平均粒徑及 400 至 1200 g/l 之裝填密度。所揭示方法的缺點為事實上所用的粉末之（表面）性質可經由在液態媒介中處理而改變。再者，這些方法不允許製備具有大於 150 μm 之粒徑的顆粒。流動性及塵害相較於未造粒粉末獲得改善，但是儘管如此仍然對於這些參數的進一步最適化感興趣。

附帶地可經由壓緊金屬氧化物獲得顆粒。不用黏合劑

壓緊熱解金屬氧化物係困難的，因為熱解金屬氧化物非常乾且沒有毛細作用力可使該粒子黏合。熱解金屬氧化物值得注意的是非常細、低容積密度、高比表面積、高純度、非常實質的球形原粒子外形且沒有細孔。熱解金屬氧化物經常具有高表面電荷，其就靜電來看使凝聚變得複雜。

熱解金屬氧化物的壓緊至今尚未制定製備高價值顆粒的可用方法。

本發明的目的在於提供不需要黏合劑製備金屬氧化物顆粒的方法。此方法允許大量製備且提供具有高純度的產物，其附帶地同時具有高流動性及低塵害（dust nuisance）。

【發明內容】

本發明提供一種製備具有 200 至 1500 μm 之粒徑的金屬氧化物顆粒之方法，其特徵為具有 10 至 1200 g/l 的裝填密度之選自由 Al、B、Ce、Cs、Er、Fe、In、Ga、Ge、Ni、Pb、Sn、Ta、Zr 及 / 或 Zn 所構成的群組之熱解金屬氧化物粉末係壓縮為結塊，其後將該等結塊壓碎且視需要分級，該等結塊碎片具有 210 至 2000 g/l 的裝填密度。

該等裝填密度取決於該金屬氧化物粉末的類型。原理上，有關根據本發明的方法，任何金屬氧化物粉末的裝填密度係低於所製備之結塊。

所用之熱解金屬氧化物粉末的 BET 表面積較佳為 10 至 500 m^2/g ，且更佳為 30 至 150 m^2/g 。

所用之熱解金屬氧化物粉末較佳可為熱解氧化鋁粉末。此熱解氧化鋁粉末較佳具有 10 至 180 g/l 的裝填密度。此外，其較佳可具有 30 至 150 m²/g 的 BET 表面積。

所用之熱解金屬氧化物粉末同樣可為混合氧化物粉末或摻雜金屬氧化物粉末。所用之混合氧化物成分或摻雜劑成分可為一或多種選自由 Ca、K、Li、Mn、Na、P、Si、Ti 或 Y 所構成的群組之氧化物。

根據本發明，混合氧化物粉末表示該混合氧化物成分含量為以該混合氧化物粉末為底 >3 至 50 重量 % 的粉末。該摻雜劑成分含量為以該摻雜金屬氧化物粉末為底 10 ppm 至 3 重量 % 的粉末。矽在本發明中係視為金屬。該混合氧化物粉末較佳具有混合氧化物成分，且該摻雜金屬氧化物粉末較佳具有摻雜劑成分。

該混合氧化物粉末及摻雜金屬氧化物粉末為金屬氧化物與混合氧化物成分或摻雜劑成分之間具有鍵者，例如 Si-O-Al 或 Si-O-Ti。

較佳地，可使用熱解矽-鋁混合氧化物粉末。該鋁/矽重量比較佳為 70：30 至 90：10。

較佳地，也可使用熱解鈮-鋇混合氧化物粉末。該鈮/鋇重量比較佳為 85：15 至 95：5。

具有 10 至 1200 g/l 的裝填密度之熱解金屬氧化物粉末係壓縮為結塊。結塊表示在透過加壓該起始材料輥壓的過程中所引起之有些條狀的中間物。在第二步驟中壓碎該等中間物。該等結塊及結塊碎片的性質會受到如所選擇的

程序控制模式、壓縮力、該二輥之間の間隙寬度及由該加壓輥轉速的對應改變所建立的保壓時間（pressure hold time）之程序參數影響。

所使用之熱解金屬氧化物粉末具有 10 至 1200 g/l 的裝填密度。較佳地，使用具有 15 至 600 g/l 的裝填密度之熱解金屬氧化物粉末，更佳為 20 至 400 g/l 者，且最佳為 40 至 200 g/l 者。本發明所指定的裝填密度係根據 DIN EN ISO 787-11 測定。該熱解金屬氧化物粉末的裝填密度可藉由習知方法及裝置壓緊至這些值。例如可使用，根據 US4325686、US4877595、US3838785、US3742566、US3762851、US3860682 的裝置。在本發明的較佳具體例中，可使用藉由根據 EP-A-0280851 或 US 4,877,595 之帶壓過濾器（pressing belt filter）壓緊的熱解金屬氧化物粉末。

其後將具有 15 至 1200 g/l 的裝填密度之熱解金屬氧化物粉末壓緊為結塊。據了解壓緊意指機械壓緊而不添加黏合劑。為了獲得具有非常實質均勻密度的結塊該壓緊應該確保同時加壓該熱解金屬氧化物粉末。

壓緊為結塊可藉由兩個輥引發，該二輥中之其一或二可同時具有排氣功能。

較佳地，可使用兩個壓實輥，該等輥可為平滑或仿形的（profiled）。該外形可任意僅存在一個壓實輥或兩個壓實輥上。該外形可由軸平行溝紋或任何結構的凹部（凹陷）配置構成。在本發明的進一步具體例中，至少一個輥

可為真空輥。

為了壓緊，適合的方法尤其是藉由兩個壓實輥壓緊欲壓實的熱解金屬氧化物粉末，該二壓實輥中之至少其一係經配置以便配合旋轉而驅動且其帶來約 0.5 kN/cm 至 50 kN/cm 的特定壓力，該等壓實輥的表面係由主要或完全不含金屬及/或金屬化合物的材料構成，或該表面係由非常硬的材料構成。適合的材料為工業陶瓷，例如碳化矽、氮化矽、經塗佈的金屬或氧化鋁。此方法適用於將該等結塊碎片及該金屬氧化物顆粒的污染減至最少。

壓緊之後，壓碎該等結塊。最後，可使用以篩網的網孔寬度定義粒子大小的篩網造粒機 (screen granulator)。該網孔寬度可為 250 μm 至 20 mm。

該等結塊碎片具有 210 至 2000 g/l 的裝填密度。較佳為該等結塊碎片具有 280 至 1500 g/l 的裝填密度之具體例。特佳為該等結塊碎片具有 400 至 1000 g/l 的裝填密度之具體例。

該等結塊碎片一般具有比未壓碎的結塊高 10 至 40% 的裝填密度。

該等結塊碎片可實質地藉由流篩、篩網或風選機分級。該等結塊碎片藉由過篩分析測定具有 200 至 1500 μm 的粒徑。較佳地，該粒徑可為 300 至 700 μm 。細料部分（小於 200 μm 的粒子）可被除去。所用的風選機可為交叉流風選機 (crossflow classifier)、逆流偏向篩 (countercurrent deflection classifier) 等等。所用的風選機

可為旋流器。分級時所除去之細料部分（小於 200 μm 之粒子）可為再循環至根據本發明之程序中。

經分級之結塊碎片其後可在 400 至 1100°C 之溫度下暴露於包含適用於自該等結塊碎片除去羥基及雜質之一或多種反應性化合物之環境。這些較佳可為氯、氫氯酸、鹵化硫及/或氧鹵化硫。更佳地，可使用氯、氫氯酸、二氯化二硫（disulphur dichloride）或二氯化亞硫醯。通常，該等反應性化合物係與空氣、氧、氮、氫、氫及/或二氧化碳合併使用。該等反應性化合物之比例可為 0.5 至 20 體積 %。

其後，取決於該等結塊之組成可在 1200°C 至 1700°C 下燒結。

本發明進一步提供可經由本發明之方法獲得之金屬氧化物顆粒。

本發明金屬氧化物顆粒中之雜質總和較佳可為 <50 ppm。該等雜質總和較佳可為小於 10 ppm 且更佳為小於 5 ppm。該等金屬雜質之比例較佳可為 <5 ppm 且更佳為 <1 ppm。

特佳可為具有下列雜質含量之顆粒，全部以 ppb 表示： $\text{Al} \leq 600$ 、 $\text{Ca} \leq 300$ 、 $\text{Cr} \leq 250$ 、 $\text{Cu} \leq 10$ 、 $\text{Fe} \leq 800$ 、 $\text{K} \leq 80$ 、 $\text{Li} \leq 10$ 、 $\text{Mg} \leq 20$ 、 $\text{Mn} \leq 20$ 、 $\text{Na} \leq 80$ 、 $\text{Ni} \leq 800$ 、 $\text{Ti} \leq 200$ 、 $\text{V} \leq 5$ 及 $\text{Zr} \leq 80$ 。雜質與摻雜劑成分之間的差別應該予以描述。摻雜劑成分為故意加入原料中之物質。雜質為從一開始就存在原料中之物質或在處理期間無意間

加入。

非常特佳可為具有下列雜質含量之顆粒，全部以 ppb 表示： $\text{Al} \leq 350$ 、 $\text{Ca} \leq 90$ 、 $\text{Cr} \leq 40$ 、 $\text{Cu} \leq 3$ 、 $\text{Fe} \leq 100$ 、 $\text{K} \leq 50$ 、 $\text{Li} \leq 1$ 、 $\text{Mg} \leq 10$ 、 $\text{Mn} \leq 5$ 、 $\text{Na} \leq 50$ 、 $\text{Ni} \leq 80$ 、 $\text{Ti} \leq 100$ 、 $\text{V} \leq 1$ 、 $\text{Zr} \leq 3$ 。

該金屬含量係藉由誘導耦合電漿質譜儀（ICP-MS）測定。精確度為將近 10%。

特別是，有利的金屬氧化物顆粒可為具有 210 至 600 μm 之平均粒徑及 280 至 550 g/l 之裝填密度的氧化鋁顆粒。

本發明進一步提供該金屬氧化物顆粒用於製造陶瓷材料、複合材料、觸媒及觸媒載體的用途。

【實施方式】

實施例

實施例係根據下列程序進行。表 1 中再現原料、反應條件及裝置設定。

所用之金屬氧化物粉末係以熱解的方式製備。實施例 1 的粉末相當於 EP-A-1083151 的實施例 1 所揭示者。實施例 2 的粉末相當於 EP-A-585544 的實施例 1 所揭示者。實施例 3 的粉末相當於 DE-A-102004061702 的實施例 1 所揭示者。實施例 4 的粉末相當於 DE-A-102004039139 的實施例 1 所揭示者。

所得的棒形結塊係藉由裝備絲網（screen fabric）（

尺寸 800 μm) 的搗碎機 (Frewitt MG-633) 壓碎。在該等細料除去之後，獲得安定的結塊碎片。其後，在反應器的 HCl 氣流中純化該等結塊碎片。在各個情形中，獲得高純度金屬氧化物顆粒及表 1 所列的尺寸和雜質。

本發明的金屬氧化物顆粒非常純。其不包含黏合劑。粉塵含量比起所用的粉末明顯降低。

爲了不在應用的後繼步驟中過早地再度分解，該金屬氧化物顆粒具有必要的凝聚力。儘管如此，該等金屬氧化物顆粒仍顯示良好的合併性。

表 1：原料、反應條件及裝置設定

實施例		1	2	3	4
金屬氧化物粉末					
BET 表面積	m ² /g	121	58	62	47
成分 1		Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂
含量	重量%	-	71.2	91.9	94.6
成分 2		-	SiO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
含量	重量%	-	28.8	7.9	5.4
裝填密度	g/l	63	76	93	120
壓實機 ¹					
加壓作用力	kN	10-20	30-40	10-20	10-20
輥速度	min	4	3	4	4
螺桿速度	min	80	80	80	80
結塊/結塊碎片					
裝填密度					
結塊 ²	g/l	360	390	700	780
結塊碎片 ³	g/l	450	510	750	850
純化 (HCl)					
溫度	°C	850	900	800	80
時間	min	60	60	60	30
平均粒徑 ⁴	µm	240	380	510	670
雜質					
Li	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
B	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Na	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Mg	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Al	ppb	-	-	0.62	0.43
Ca	ppb	0.17	0.12	0.32	0.24
Ti	ppb	-	-	-	-
Cr	ppb	0.48	0.64	0.86	0.33
Mn	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
Fe	ppb	0.86	0.61	0.64	0.53
Ni	ppb	0.42	0.32	0.21	0.31
Cu	ppb	0.16	<0.1	0.11	<0.1
Zr	ppb	0.30	<0.1	-	-
K	ppb	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
經燒結的顆粒					
燒結溫度	°C	1460	1410	1320	1380
BET 表面積	m ² /g	<1	<1	<1	<1

1) 壓實機：L 200/50 P，來自 Hosokawa BEPEX GmbH；
加工寬度：50 mm；有預排氣；裝備 12 mm 具有波浪外形的硬化鋼輥，側邊封閉；2) 在分級之前；3) 在分級之後；4) 篩析

五、中文發明摘要

發明之名稱：製備金屬氧化物顆粒的方法

一種製備具有 200 至 1500 μm 之粒徑的金屬氧化物顆粒之方法，其特徵為具有 10 至 1200 g/l 的裝填密度 (tamped density) 之選自由 Al、B、Ce、Cs、Er、Fe、In、Ga、Ge、Ni、Pb、Sn、Ta、Zr 及 / 或 Zn 之氧化物所構成的群組之熱解金屬氧化物粉末係壓緊為結塊，其後將該等結塊壓碎且視需要分級，該等結塊碎片具有 210 至 2000 g/l 的裝填密度。

六、英文發明摘要

發明之名稱： Process for preparing metal oxide granules

Process for preparing metal oxide granules having a particle diameter of 200 to 1500 μm , characterized in that a pyrogenic metal oxide powder selected from the group consisting of the oxides of Al, B, Ce, Cs, Er, Fe, In, Ga, Ge, Ni, Pb, Sn, Ta, Zr and/or Zn with a tamped density of 10 to 1200 g/l is compacted to slugs which are subsequently crushed and optionally classified, the slug fragments having a tamped density of 210 to 2000 g/l.

十、申請專利範圍

1. 一種製備具有 200 至 1500 μm 之粒徑的金屬氧化物顆粒之方法，其特徵為具有 10 至 1200 g/l 的裝填密度之選自由 Al、B、Ce、Cs、Er、Fe、In、Ga、Ge、Ni、Pb、Sn、Ta、Zr 及/或 Zn 之氧化物所構成的群組之熱解金屬氧化物粉末係壓緊為結塊，其後將該等結塊壓碎且視需要分級，該等結塊碎片具有 210 至 2000 g/l 的裝填密度。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所用之熱解金屬氧化物粉末的 BET 表面積為 10 至 500 m^2/g 。
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其係使用熱解氧化鋁粉末。
4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該熱解氧化鋁粉末具有 10 至 180 g/l 的裝填密度。
5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中該熱解氧化鋁粉末具有 30 至 150 m^2/g 的 BET 表面積。
6. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其係使用熱解混合氧化物粉末或熱解摻雜金屬氧化物粉末，該熱解混合氧化物粉末或熱解摻雜金屬氧化物粉末包含，呈混合氧化物成分或摻雜劑成分之一或多種選自由 Ca、K、Li、Mn、Na、P、Si、Ti 或 Y 所構成的群組之氧化物。
7. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該等結塊碎片係以一或多種反應性化合物在 400°C 至 1100°C 下處理。
8. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該等結

塊碎片係在以該等反應性化合物處理之後燒結。

9. 一種可由如申請專利範圍第 1 項之方法獲得的金屬氧化物顆粒。

10. 如申請專利範圍第 9 項之金屬氧化物顆粒，其中金屬雜質的比例為低於 50 ppm。

11. 如申請專利範圍第 9 或 10 項之金屬氧化物顆粒，其為具有 210 至 600 μm 之平均粒徑及 280 至 550 g/l 之裝填密度的氧化鋁顆粒。

12. 一種如申請專利範圍第 9 項之金屬氧化物顆粒的用途，該金屬氧化物顆粒係用於製造陶瓷材料、複合材料、觸媒及觸媒載體。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：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